

13 SEP 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/076526 A1

(51) 国際特許分類: C09C 3/06, C09D 201/00, 7/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02434

(22) 国際出願日: 2002 年 3 月 14 日 (14.03.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日鉄鉱業株式会社 (NITTETSU MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8377 東京都千代田区丸の内二丁目3番2号 Tokyo (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 中塚 勝人 (NAKATSUKA, Katsuto) [JP/JP]; 〒982-0252 宮城県仙台市太白区茂庭台四丁目3番5の1 403号 Miyagi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新子 貴史 (ATARASHI, Takafumi) [JP/JP]; 〒190-0182 東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 星野 希宣 (HOSHINO, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒190-0182 東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 貴裕 (ITO, Takahiro) [JP/JP]; 〒190-0182 東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 岸本章 (KISHIMOTO, Akira) [JP/JP]; 〒190-0182

東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 小倉 慎一 (OGURA, Shinichi) [JP/JP]; 〒190-0182 東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目1番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATED POWDER, COATING COMPOSITION, AND COATED ARTICLE

(54) 発明の名称: 膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物

(57) Abstract: A coated powder having a coating on its base particle has a spectrophotometric characteristic such that the ratio (H/W) of the height (H) of the peak in the reflection spectrum ranging from 380 nm to 780 nm of when the vertical reflectance of the coated powder is measured to the half width (W) of the peak is over one when the ratio of the length (wavelength specific width L) of 400 nm of the reflection spectrum to the height (reflectance specific width R) of the 100% ordinate axis reflectance is L:R = 5:2. The color of this coated powder is bright and deep. A coating composition and a coated article are also disclosed.

(57) 要約: 基体粒子の表面に被覆膜を有する膜被覆粉体において、該膜被覆粉体の垂直反射を測定した場合の反射スペクトルにおける380~780nm間の400nmの長さ(波長規定幅L)と縦軸反射率100%の高さ(反射率規定幅R)をL:R=5:2で表示した場合に、ピークの高さ(H)と半値幅(W)との比(H/W)が1以上である分光光度特性を有し、鮮やかな深い色をもつ膜被覆粉体、塗料組成物、および塗布物を提供する。

WO 03/076526 A1

明 細 書

膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物

<技術分野>

本発明は、膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物に関するものであり、詳細には、鮮やかな、美しい光彩を有する粉体、およびカラーシフト（見る角度による色の変化）を示すことが可能な自動車塗装用、一般塗装用、カラーペイント塗装用、カラーインキ、トナー等用塗料組成物およびその塗布物に関するものである。

本発明は多層膜被覆粉体およびその製造方法に関し、特に基体粒子表面への光干渉多層膜の被覆制御がなされ、カラートナー、カラーインキ、塗料あるいは化粧品用顔料等に使用可能な多層膜被覆磁性粉体およびその製造方法に関する。

<背景技術>

粉体の表面を他の物質の膜で被覆することにより、その粉体の性質を改善することや、その性質に多様性を与えることが知られ、特異な性質を備えた粉体を求める要望が増大している。特に金属粉体または金属化合物粉体だけが備える性質の他に別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体が求められている。これらの粉体を製造するには、基体粒子の上に均一な厚さの金属酸化物膜等を複数層設けることが考えられた。

本発明者らは、先に基体粒子上に金属膜を形成し、その膜の反射効果により、粉体を白色化する方法（特開平3-271376号公報、特開平3-274278号公報）、金属アルコキシド溶液中に基体粒子を分散し、金属アルコキシドを加水分解することにより、基体粒子の表面に均一な0.01~20 μ mの厚みの金属酸化物膜を形成し、前記基体を構成する金属とは異種の金属を成分とする金属酸化物膜を有する粉体を生成させる方法を発明した（特開平6-228604号公報）。

特に、上記に挙げた金属酸化物膜や金属膜を複数層設けた粉体は、各層の膜厚

を調整することにより特別の機能を付与することができるものであって、例えば基体粒子の表面に、屈折率の異なる被覆膜を入射光の4分の1波長に相当する厚さずつ設けるようにすると、入射光を全て反射する粉体を得られる。これを磁性体を基体粒子とするものに適用すると、光を反射して白色のトナー用粉体を製造することができ、更にこの粉体の表面の前記光干渉性多層膜を構成する各単位被覆層が特定の同一波長の干渉反射ピークを有するように、膜厚を設定すると、染料や顔料を用いずとも、単色の粉体に行うことができることを示した。

しかし、基材が粉体の場合においては、多層薄膜からの光反射特性を精密に制御するのに必要な理論解析解が存在しないため、何ら補正を行わずに膜厚設計を行った場合、各層被覆後毎のフィッティングによって、最終層被覆後の反射率値が目標値から遠ざかってしまう場合が生じてしまう。

また、適切な膜厚設計値が得られた場合でも、多層膜被覆粉体における実際の製膜作業においては、設計値通りの膜厚になるまで実膜厚を監視しながら行うことは不可能である。

また、基材が粉体の場合においては、各被覆膜を、分光光度計にて測定される最大または最小反射波長が基材が平板体であるときに勘案される所望の値になるように製膜すると、最終的に得られる多層膜被覆粉体が所望の波長で所望の反射強度とならないという問題も生じた。

従って、基材が粉体の場合において、特定波長光の反射強度が大きくなるように、各被覆膜の膜厚設計がなされ、該設計膜厚をもつことで所望の波長で所望の反射強度をもつ多層膜被覆粉体およびその製造方法が求められていた。

一方、新たな動向として、光の干渉作用で美しい光彩を有し、カラーシフト、すなわち、見る角度による色が変化する光学効果を示し、角度依存性の色及び明度効果を引き起こす（ラスター効果ともいう）顔料が、工業の多くの分野で、例えば自動車被覆、装飾被覆、プラスチック顔料着色、塗料、印刷インキ等の要望が増大している。

これらの顔料は、偽造防止秘密文書、例えば紙幣、小切手、小切手カード、クレジットカード、収入印紙、切手、鉄道及び航空券、テレホンカード、宝くじ券、

ギフト券、渡航及び身分証明書の作成のために益々重要になりつつある。

例えば前記カラーシフト効果顔料を用いて作製した印刷インキでの印刷物と、通常の印刷インキでの印刷物とは、肉眼によって確実に識別でき、識別することを容易にさせる。

特に、2又はそれ以上の強力な干渉色の間の角度依存性色変化、従って人目を惹く色転変を示すカラーシフト効果を有する顔料が重要である。

従来のカラーシフト効果を有するラスタ顔料の技術としては、物理的蒸着法によって製造（米国特許第3438796号明細書及び第5135812号明細書）されるか、又は揮発性前駆体の気相分解を用いる金属小板状物の被覆によって製造（CVD=Chemical Vapor Deposition）されるか、又は金属小板状物の湿式化学被覆によって製造される。

透明な珪酸塩基体又は被覆酸化鉄（III）小板状物をベースとするゴニオクロマチックラスタ顔料は、西ドイツ国特許（DE-A）第19618569号明細書、欧州特許（EP-A）第753545号明細書及び更に以前の西ドイツ国特許出願第19808657.1号明細書に各々記載されている。

また、基体（substrate）物質及び／又は塗布被覆の型において、従来の技術のラスタ顔料とは異なっているラスタ顔料として、還元雰囲気中で加熱され、A）屈折率 $n \leq 1.8$ を有する無色被覆、B）屈折率 $n \geq 2.0$ を有する無色被覆を有する少なくとも1層のパケットから成る、二酸化チタンが被覆された珪酸塩小板状物をベースとする新規のゴニオクロマチックラスタ顔料（Goniochromatic cluster pigments）が開示されている（ドイツ連邦共和国、BASF アクチエンゲゼルシャフトの特許公報、特開2000-44834号）。

しかしながら、上記特開2000-44834号公報記載のラスタ顔料は帯緑青色から紫の角度依存性の色転変を示すのみであり、他の赤や黄色などの鮮やかな色に変化する顔料については十分な開示がないのが現状である。

従って、明度が高く、強力な干渉色の間の角度依存性色変化を示すカラーシフト効果を有し、有利な適用特性を有し、彩色可能性の範囲を拡大する膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物が求められていた。

本発明者らは、従来よりも被覆膜数を多くし、少なくとも2層以上の多層膜被覆粉体とし、膜設計において、反射スペクトルの極大値の波長での反射率を大きくし、該極大値を有する反射ピークの波長幅を小さくすることにより、明度および彩度が向上した、鮮やかなカラーシフト（色転変）効果を有する膜被覆粉体が得られた。

また、膜設計において、粉体への光の入射角が平板のように一定していないこと、及び被覆粒子毎の膜内の光路長が平板のように一定していないことが前述の問題の理由であると推定するに至り、そこで、膜厚を設計する際に特定の補正を行うことによって、該設計膜厚をもつことで所望の波長で所望の反射強度をもつ多層膜被覆粉体およびその製造方法が得られた。

<発明の開示>

すなわち、本発明は、下記に関する。

1. 基体粒子の表面に被覆膜を有する膜被覆粉体において、該膜被覆粉体の垂直反射を測定した場合の反射スペクトルにおける380～780nm間の400nmの長さ（波長規定幅L）と縦軸の反射率100%の高さ（反射率規定幅R）をL対Rを5対2で表示した場合に、ピークの高さ（H）と半値幅（W）との比（ H/W ）が1以上である分光光度特性を有することを特徴とする膜被覆粉体。
2. 前記被覆膜が2層以上であることを特徴とする上記1に記載の膜被覆粉体。
3. 前記被覆膜が屈折率の異なる少なくとも2層以上であり、かつ

被覆する膜の各膜厚が、

基体粒子の材質、被覆層の数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質および所望の反射光波長を選定した多層膜被覆平板体の場合の多層膜反射強度 R_{flat} を基体粒子の形状および粒径による補正をした多層膜被覆粉体の反射強度 $R(\lambda)$ 値が、所望の波長で最大値または最小値となる膜厚であることを特徴とする上記1に記載の多層膜被覆粉体。

4. 被覆する膜の各膜厚が、

選定した基体粒子の材質、被覆層の数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質

および所望の反射光波長に基づく事項を多層膜反射強度を求める下記漸化式 1

$$(式 1) \quad R_{j+1,j} = \frac{r_{j+1,j} + R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}{1 + r_{j+1,j} R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}$$

$$2\delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} n_j d_j \cos \phi_j$$

(式中、 $R_{j+1,j}$: 下から第 j 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

j : 1 以上の整数 ($J-1=0$ は基盤を示す)、

i : 虚数単位、

$r_{j+1,j}$: 下から第 j 番目の層とその直上の層との間の界面のフレネル反射係数、

$R_{j,j-1}$: 下から第 $j-1$ 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

$2\delta_j$: 下から第 j 番目の層における位相差、

λ : 所望の反射光波長、

n_j : 下から第 j 番目の層の屈折率、

d_j : 下から第 j 番目の層の膜厚、

ϕ_j : 下から第 j 番目の層への光の入射角。)

に代入して得られた R_{flat} 値をさらに下記式 2

$$(式 2) \quad R(\lambda) = \int_0^{\pi} \sin 2\theta \cdot R_{flat}(\lambda, \theta) \cdot d\theta$$

(式中、 θ : 最外層への入射角を示す)

に適用させて、形状による補正を考慮した上で、 $R(\lambda)$ 値が所望の波長で最大値または最小値となる膜厚であること特徴とする上記 3 に記載の多層膜被覆粉体。

5. 被覆する膜の各膜厚が、

選定した基体粒子上に選定した各被覆層を段階的に数種類に膜厚を変えて被覆して粒径補正用膜被覆粉体とし、該粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値 (d_m) を測定し、また、該膜被覆粉体のそれぞれを分光光度計にて測定しそれぞれ

れの粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の光学膜厚（ $n d$ ）を求め、各粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値と屈折率（ n ）との積（ $n d_M$ ）に対する各被覆層の光学膜厚（ $n d$ ）の比（ $n d / n d_M$ ）を求め、

多層膜反射強度を求める下記漸化式 1

$$(式 1) \quad R_{j+1,j} = \frac{r_{j+1,j} + R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}{1 + r_{j+1,j} R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}$$

$$2\delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} n_j d_j \cos\phi_j$$

（式中、 $R_{j+1,j}$ ：下から第 j 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

j ：1 以上の整数（ $J-1=0$ は基盤を示す）、

i ：虚数単位、

$r_{j+1,j}$ ：下から第 j 番目の層とその直上の層との間の界面のフレネル反射係数、

$R_{j,j-1}$ ：下から第 $j-1$ 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

$2\delta_j$ ：下から第 j 番目の層における位相差、

λ ：所望の反射光波長、

n_j ：下から第 j 番目の層の屈折率、

d_j ：下から第 j 番目の層の膜厚、

ϕ_j ：下から第 j 番目の層への光の入射角。）

の $2\delta_j$ に上記比（ $n d / n d_M$ ）値を乗じて各被覆層を有する粉体の分光光度特性を補正した膜厚であることを特徴とする上記 3 に記載の多層膜被覆粉体。

6. 前記粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値（ d_M ）の測定が、該粒径補正用膜被覆粉体のそれぞれを切断しその切断面から測定することにより行われたことを特徴とする上記 5 に記載の多層膜被覆粉体。

7. 前記粒径補正用膜被覆粉体の切断が、集束イオンビーム加工により行われたことを特徴とする上記 6 に記載の多層膜被覆粉体。

8. 上記 1 に記載の膜被覆粉体を含有することを特徴とする塗料組成物。

9. 上記 8 に記載の塗料組成物を塗布したことを特徴とする塗布物。

10. 屈折率の異なる少なくとも 2 層の被覆層を基体粒子上に有し、かつ特定の波長の光を反射する多層膜被覆粉体において、被覆する膜の各膜厚が、

基体粒子の材質、被覆層の数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質および所望の反射光波長を選定した多層膜被覆平板体の場合の多層膜反射強度 R_{flat} を基体粒子の形状および粒径による補正をした多層膜被覆粉体の反射強度 $R(\lambda)$ 値が所望の波長で最大値または最小値となる膜厚であることを特徴とする多層膜被覆粉体。

11. 被覆する膜の各膜厚が、

選定した基体粒子の材質、被覆層の数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質および所望の反射光波長に基づく事項を多層膜反射強度を求める下記漸化式 1

$$(式 1) \quad R_{j+1,j} = \frac{r_{j+1,j} + R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}{1 + r_{j+1,j} R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}$$

$$2\delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} n_j d_j \cos \phi_j$$

(式中、 $R_{j+1,j}$: 下から第 j 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

j : 1 以上の整数 ($J-1=0$ は基盤を示す) 、

i : 虚数単位、

$r_{j+1,j}$: 下から第 j 番目の層とその直上の層との間の界面のフレネル反射係数、

$R_{j,j-1}$: 下から第 $j-1$ 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

$2\delta_j$: 下から第 j 番目の層における位相差、

λ : 所望の反射光波長、

n_j : 下から第 j 番目の層の屈折率、

d_j : 下から第 j 番目の層の膜厚、

ϕ_j : 下から第 j 番目の層への光の入射角。)

に代入して得られた R_{flat} 値をさらに下記式 2

$$(式 2) \quad R(\lambda) = \int_0^{\pi} \sin 2\theta \cdot R_{flat}(\lambda, \theta) \cdot d\theta$$

(式中、 θ ：最外層への入射角を示す)

に適用させて、形状による補正を考慮した上で、 $R(\lambda)$ 値が所望の波長で最大値または最小値となる膜厚であること特徴とする上記 10 に記載の多層膜被覆粉体。

12. 被覆する膜の各膜厚が、

選定した基体粒子上に選定した各被覆層を段階的に数種類に膜厚を変えて被覆して粒径補正用膜被覆粉体とし、該粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値 (d_m) を測定し、また、該膜被覆粉体のそれぞれを分光光度計にて測定しそれぞれの粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の光学膜厚 (nd) を求め、各粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値と屈折率 (n) との積 (nd_m) に対する各被覆層の光学膜厚 (nd) の比 (nd / nd_m) を求め、

多層膜反射強度を求める下記漸化式 1

$$(式 1) \quad R_{j+1,j} = \frac{r_{j+1,j} + R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}{1 + r_{j+1,j} R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}$$

$$2\delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} n_j d_j \cos \phi_j$$

(式中、 $R_{j+1,j}$ ：下から第 j 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

j ：1 以上の整数 ($j-1=0$ は基盤を示す)、

i ：虚数単位、

$r_{j+1,j}$ ：下から第 j 番目の層とその直上の層との間の界面のフレネル反射係数、

$R_{j,j-1}$ ：下から第 $j-1$ 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

$2\delta_j$ ：下から第 j 番目の層における位相差、

λ ：所望の反射光波長、

n_j : 下から第 j 番目の層の屈折率、
 d_j : 下から第 j 番目の層の膜厚、
 ϕ_j : 下から第 j 番目の層への光の入射角。)

の $2\delta_j$ に上記比 ($n d / n d_M$) 値を乗じて各被覆層を有する粉体の分光光度特性を補正した膜厚であることを特徴とする請求の範囲 10 記載の多層膜被覆粉体。

13. 前記粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値 (d_M) の測定が、該粒径補正用膜被覆粉体のそれぞれを切断しその切断面から測定することにより行われたことを特徴とする上記 12 に記載の多層膜被覆粉体。

14. 前記粒径補正用膜被覆粉体の切断が、集束イオンビーム加工により行われたことを特徴とする上記 13 に記載の多層膜被覆粉体。

15. 屈折率の異なる少なくとも 2 層の被覆層を基体粒子上に有し、かつ特定の波長の光を反射する多層膜被覆粉体の製造方法において、

基体粒子の材質、被覆層の数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質および所望の反射光波長を選定した多層膜被覆平板体の場合の多層膜反射強度 R_{flat} を基体粒子の形状および粒径による補正をした多層膜被覆粉体の反射強度 $R(\lambda)$ 値が、所望の波長で最大値または最小値になるように各被覆層の膜厚を求め、この求めた膜厚値になるように製造することを特徴とする多層膜被覆粉体の製造方法。

16. 基体粒子の材質、被覆層の数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質および所望の反射光波長を選定した多層膜被覆平板体の場合の多層膜反射強度 R_{flat} を基体粒子の形状および粒径による補正をした多層膜被覆粉体の反射強度 $R(\lambda)$ 値が、所望の波長で最大値または最小値になるように各被覆層の膜厚を求め、この求めた膜厚値になるように製造することを特徴とする上記 2 に記載の多層膜被覆粉体の製造方法。

17. 基体粒子の形状による補正が、

選定した基体粒子の材質、被覆層の数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質および所望の反射光波長に基づく事項を多層膜反射強度を求める下記漸化式 1

$$(式 1) \quad R_{j+1,j} = \frac{r_{j+1,j} + R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}{1 + r_{j+1,j} R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}$$

$$2\delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} n_j d_j \cos \phi_j$$

(式中、 $R_{j+1,j}$ ：下から第 j 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

j ：1以上の整数（ $J-1=0$ は基盤を示す）、

i ：虚数単位、

$r_{j+1,j}$ ：下から第 j 番目の層とその直上の層との間の界面のフレネル反射係数、

$R_{j,j-1}$ ：下から第 $j-1$ 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

$2\delta_j$ ：下から第 j 番目の層における位相差、

λ ：所望の反射光波長、

n_j ：下から第 j 番目の層の屈折率、

d_j ：下から第 j 番目の層の膜厚、

ϕ_j ：下から第 j 番目の層への光の入射角。)

に代入して得られた R_{flat} 値をさらに下記式 2

$$(式 2) \quad R(\lambda) = \int_0^{\pi} \sin 2\theta \cdot R_{flat}(\lambda, \theta) \cdot d\theta$$

(式中、 θ ：最外層への入射角を示す)

に適用させ、 $R(\lambda)$ 値が所望の波長で最大値または最小値になるように各被覆層の膜厚を求めることにより行うことを特徴とする上記 15 または 16 に記載の多層膜被覆粉体の製造方法。

18. 基体粒子の粒径による補正が、

選定した基体粒子上に選定した各被覆層を段階的に数種類に膜厚を変えて被覆して粒径補正用膜被覆粉体とし、該粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値 (d_M) を測定し、また、該膜被覆粉体のそれぞれを分光光度計にて測定しそれぞれの粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の光学膜厚 ($n d$) を求め、各粒径補正用

膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値と屈折率（ n ）との積（ $n d_M$ ）に対する各被覆層の光学膜厚（ $n d$ ）の比（ $n d / n d_M$ ）を求め、

多層膜反射強度を求める下記漸化式 1

$$(式 1) \quad R_{j+1,j} = \frac{r_{j+1,j} + R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}{1 + r_{j+1,j} R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}$$

$$2\delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} n_j d_j \cos \phi_j$$

（式中、 $R_{j+1,j}$ ：下から第 j 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

j ：1 以上の整数（ $J-1=0$ は基盤を示す）、

i ：虚数単位、

$r_{j+1,j}$ ：下から第 j 番目の層とその直上の層との間の界面のフレネル反射係数、

$R_{j,j-1}$ ：下から第 $j-1$ 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

$2\delta_j$ ：下から第 j 番目の層における位相差、

λ ：所望の反射光波長、

n_j ：下から第 j 番目の層の屈折率、

d_j ：下から第 j 番目の層の膜厚、

ϕ_j ：下から第 j 番目の層への光の入射角。）

の $2\delta_j$ に上記比（ $n d / n d_M$ ）値を乗じて各被覆層を有する粉体の分光光度特性を補正し、該補正分光光度特性になるように各被覆層を製膜することにより行うことを特徴とする上記 15 または 16 に記載の多層膜被覆粉体の製造方法。

19. 前記粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値（ d_M ）の測定が、該粒径補正用膜被覆粉体のそれぞれを切断しその切断面から測定することにより行うことを特徴とする上記 18 に記載の多層膜被覆粉体の製造方法。

20. 前記粒径補正用膜被覆粉体の切断が、集束イオンビーム加工により行うことを特徴とする上記 19 に記載の多層膜被覆粉体の製造方法。

<図面の簡単な説明>

図1は、実施例10における、式1および2により求めた各被覆膜の相対反射率の計算値を示す図である。

図2は、実施例10における、第1層目 SiO_2 膜粒径補正用膜被覆粉体の実膜厚値(d_m)と光学膜厚値(nd)の関係曲線(破線)を示す図である。

図3は、実施例10における、第2層目 TiO_2 膜粒径補正用膜被覆粉体の実膜厚値(d_m)と光学膜厚値(nd)の関係曲線(破線)を示す図である。

図4は、実施例10における、式1および2並びに粒径による補正により求めた各被覆膜の相対反射率の計算値を示す図である。

図5は、実施例10において、実際に製造した多層膜被覆粉体の各被覆膜の相対反射率を示す図である。

図6は、比較例1における、式1および2による補正を行わずに求めた各被覆膜の相対反射率の計算値を示す図である。

図7は、比較例1において、実際に製造した多層膜被覆粉体の各被覆膜の相対反射率を示す図である。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物について詳細に説明する。

本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物は、基体粒子の表面上に前述の膜被覆粉体の垂直反射を測定した場合の反射スペクトルにおける380～780nm間の400nmの長さ(波長規定幅L)と縦軸の反射率100%の高さ(反射率規定幅R)をL対Rを5対2で表示した場合に、ピークの高さ(H)と半値幅(W)との比(H/W)が1以上である分光光度特性を有する多層膜被覆粉体を含有するものが好ましい。これにより、白以外の濃い鮮やかな発色が得られる。

本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物は製膜反応の際に、以下の操作および作用により、被膜にならない固相の析出が抑えられ、基体粒子の表面に均一な厚さの被膜を、所望の厚さで形成することができると推測する。①反応溶媒として、緩衝溶液を用い、ある一定のpHとすることにより、酸またはアルカリ

の影響が和らげられ、基体表面の侵食が防止される；②超音波分散により、基体粒子、特にマグネタイト粉等の磁性体の分散性を良くするばかりでなく、皮膜成分の拡散性を良くし、更に、皮膜同志の付着を防止し、被覆製膜された基体粒子の分散性をも良好にする；③適当な反応の速さで被膜成分を析出させ、被膜にならない固相の析出を抑制する。

上記の総合的作用により、膜被覆粉体の表面の電荷を一定に維持することができ、電気2重層の働きにより、膜被覆粉体の凝集がなく、分散粒子が得られる。

電気2重層の働きを生かすためにpHは、基体の物質と製膜反応により液中で形成される金属化合物の種類の組み合わせにより異なり、また、両者の等電点を避けることが好ましい。

本発明は上記の作用機構により、水溶性原料を用いるにも係わらず、基体として磁性体を用いた場合でも膜被覆粉体同志が凝集したり固着することがなく、好ましい膜厚制御ができる膜被覆粉体を容易に製造することを可能とすることができた。また、基体粒子の特性（例えば、磁気特性）を高レベルに保持した機能性粉体を提供することが可能となった。

更に、水を溶媒として用いることにより、アルコキシド法に比べ安価な製造コストで製膜できるという効果が得られる。

上記のように本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物は、独自の技術を基にし、膜数を好ましくは2層以上として膜厚を厚くすることによつて、反射スペクトルにおけるピークでの反射率を大きくして、ピークの高さ（H）と半値幅（W）との比（H/W）が上記の特定の値以上である分光光度特性を保持させることにより、彩度が高く、美しい光彩を有し、また鮮やかなカラーシフト（色転変）効果を有し、有利な適用特性を有し、彩色可能性の範囲を拡大することを可能とした。

ピークの高さ（H）と半値幅（W）との比（H/W）については、上記のように膜被覆粉体の垂直反射を測定した場合の反射スペクトルにおける380～780nm間の400nmの長さ（波長規定幅L）と縦軸反射100%の高さ（反射率規定幅R）の比L対Rが5対2となるように表示した場合に、ピークの高さ（

H) と半値幅 (W) との比 (H/W) が 1 以上である分光光度特性を保持させることが必要であり、好ましくは 1.5 以上であり、より好ましくは 2 以上である。

比 (H/W) が 1 未満では反射される色の幅が広くなり、淡い色となり、鮮やかな色とならない。

これらの塗料組成物は、工業の多くの分野で、例えば自動車被覆、装飾被覆、プラスチック顔料着色、塗料、印刷インキ等において有用なものである。

また、このような本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物は、偽造防止秘密文書、例えば紙幣、小切手、小切手カード、クレジットカード、収入印紙、切手、鉄道及び航空券、テレホンカード、宝くじ券、ギフト券、渡航及び身分証明書の作成のために益々重要になりつつある。

これらの優れた機能を有すると共に、基体として磁性体、導電体または誘電体を活用すると、電場、磁場などの外部要因により反応することにより移動力、回転、運動、発熱などの付加的な作用を発する機能をもち、例えば、基体として磁性体を適用すると、磁性を損なわずにカラー磁性トナーやカラー磁性インキの顔料としても適用可能である。

該低屈折率の光透過性の被覆膜として、金属塩等の反応により、金属水酸化物膜あるいは金属酸化物膜等を複数層とする場合において、前記被覆膜（基体粒子を被覆し、光干渉に関与する膜の層）の各層の厚さを調整することにより特別の機能を与えることができる。例えば、基体粒子の表面に、屈折率の異なる交互被覆膜を、次の式 (3) を満たすように、被膜を形成する物質の屈折率 n と可視光の波長の 4 分の 1 の整数 m 倍に相当する厚さ d を有する交互膜を適当な厚さと膜数設けると、特定の波長 λ の光（フレネルの干渉反射を利用したもの）が反射または吸収される。

$$n d = m \lambda / 4 \quad (3)$$

この作用を利用して、基体粒子の表面に目標とする可視光の波長に対し、式 (3) を満たすような膜の厚みと屈折率を有する被膜を製膜し、さらにその上に屈折率の異なる膜を被覆することを 1 度あるいはそれ以上交互に繰り返すことにより可視光域に反射ピークを有する膜が形成される。このとき製膜する物質の順序

は次のように決める。まず核となる基体の屈折率が高いときには第1層目が屈折率の低い膜、逆の関係の場合には第1層目が屈折率の高い膜とすることが好ましい。

膜厚は、膜屈折率と膜厚の積である光学膜厚の変化を分光光度計などで反射波形として測定、制御するが、反射波形が最終的に必要な波形になるように各層の膜厚を設計する。例えば、多層膜を構成する各単位被膜の反射波形のピーク位置を特定の波長に精密に合わせると、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの単色の着色粉体とすることができる。

ただし、実際の基体の場合、基体の粒径、形状、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれ及び屈折率の波長依存性によるピークシフトなどを考慮して設計する必要がある。例えば、基体粒子表面にある酸化物層のためのピークシフトや屈折率の波長依存性によるピークシフトも加味することが好ましい。

また、金属や減衰係数の大きい核粒子あるいは膜を用いる場合についても、金属面減衰係数の大きい物質表面での反射光が楕円偏光する等、位相ずれが起こり、この干渉が核粒子と多層膜それぞれの粒子相互の位相に影響を及ぼすため、それを考慮する事が好ましい。

幾何学的な膜厚だけを合わせてもピーク位置がずれるため、特にシアン色系に着色する際に色が淡くなる。これを防ぐためには、すべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるように設計する。

さらに、基体表面にある酸化物層のための位相ずれや、屈折率の波長依存性によるピークシフトがある。これらを補正するためには、分光光度計などで、反射ピークが最終目的膜数で目標波長になるよう最適の条件を見出すことが必要である。

球状粉体などの曲面に形成された膜の干渉は平板と同様に起こり、基本的にはフレネルの干渉原理に従う。したがって、着色方法も特定の色系に設計することができる。ただし曲面の場合には、粉体に入射し反射された光が複雑に干渉を起こす。これらの干渉波形は膜数が少ない場合には平板とほぼ同じである。しかし、

膜数が増えると多層膜内部での干渉がより複雑になる。多層膜の場合もフレネル干渉に基づいて、反射分光曲線をコンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるよう設計することができる。特に基体粒子表面への被膜形成の場合、基体粒子表面とすべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるよう設計する。さらに、基体粒子表面にある酸化物層のためのピークシフトや屈折率の波長依存性によるピークシフトも加味する。実際のサンプル製造では設計した分光曲線を参考にし、実際の膜においてこれらを補正するために、分光光度計などで反射ピークが最終目的膜数で目標波長になるよう膜厚を変えながら最適の条件を見出さねばならない。

また、金属や減衰係数の大きい核粒子あるいは膜を用いる場合についても、金属面減衰係数の大きい物質表面での反射光が楕円偏光する等、位相ずれが起こり、この干渉が核粒子と多層膜それぞれの粒子相互の位相に影響を及ぼすため、それぞれを最適化し、目標波形を得ることは非常に複雑であり、最適干渉反射波形を得るために、前記のように核粒子および多層膜各膜の物質の光学物性値を求め、それを基にコンピュータシミュレーションであらかじめ目標波形が得られる膜厚および膜の組合せを求めておかなければならない。

不定形状の粉末に着色する場合も多層膜による干渉が起こり、球状粉体の干渉多層膜の条件を参考にし基本的な膜設計を行う。上記の多層膜を構成する各単位被膜のピーク位置は各層の膜厚により調整することができ、膜厚は基体粒子の表面に金属酸化物等の固相成分を形成させる被覆形成条件中、原料組成、固相析出速度および基体量などを制御することにより、精度良く膜厚を制御でき、均一な厚さの被膜を形成することができ、所望の色系に着色することができる。

以上のように、反射スペクトルのピーク、バレー波長が最終目的膜数で目標波長になるよう膜形成溶液などの製膜条件を変えながら最適の条件を見出すことにより、特定の色系の粉体を得ることができる。また、多層膜を構成する物質の組合せおよび各単位被膜の膜厚を制御することにより多層膜干渉による発色を調整することができる。これにより、染料や顔料を用いなくても粉体を所望の色系に

鮮やかに着色することができる。

また、カラーシフトを最大にするためには鋭い反射ピーク波長およびピークの数最適化することが必要であり、各層の膜厚制御の最適化を行う。特に反射ピークが可視域外から、見る角度を変えることにより、可視域内に現れる場合、あるいは逆に、見る角度を変えることにより、可視域の反射ピークが現れる場合、鋭い反射ピークであれば、わずかに見る角度が変わることにより、色も同時に変化させることができ、有効である。

また、カラーシフトによる色変化は、前記式1あるいは式1及び式2の組合せにおいて、入射角を変えた場合のピーク位置の計算値から予測することができる。

本発明の膜被覆粉体を製造するにあたり、予め、基体粒子の材質、基体粒子の粒径、被覆層の数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質、所望の反射光波長を選定する必要がある。

特に、基体粒子および各被覆層の材質を選定するということは、それらの屈折率を自ずと特定することとなる。

基体粒子および各被覆層の屈折率の特定は、各層間のフレネル反射係数、振幅反射強度の算出に関与する。

基体粒子の粒径を選定することにより、基体粒子および多層膜の曲率を特定する。曲率が特定されなければ、後述する膜厚監視用分光光度特性の補正が困難になる。

被覆層の数を選定することにより、後述する R_{flat} 値の特定に関与する。

基体粒子が平板体の場合の多層膜反射強度 R_{flat} は、予め選定された基体粒子の材質（屈折率）、被覆層数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質（屈折率）、所望の反射光波長を、下記漸化式1に当てはめて解くことにより求められる。

$$(式 1) \quad R_{j+1,j} = \frac{r_{j+1,j} + R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}{1 + r_{j+1,j} R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}$$

$$2\delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} n_j d_j \cos \phi_j$$

(式中、 $R_{j+1,j}$: 下から第 j 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

j : 1 以上の整数 ($j - 1 = 0$ は基盤を示す) 、

i : 虚数単位、

$r_{j+1,j}$: 下から第 j 番目の層とその直上の層との間の界面のフレネル反射係数、

$R_{j,j-1}$: 下から第 $j - 1$ 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

$2\delta_j$: 下から第 j 番目の層における位相差、

λ : 所望の反射光波長、

n_j : 下から第 j 番目の層の屈折率、

d_j : 下から第 j 番目の層の膜厚、

ϕ_j : 下から第 j 番目の層への光の入射角。)

上記の様にして得られた多層膜反射強度 R_{flat} を基体粒子の形状により補正する手法としては特に限定されないが、該 R_{flat} 値をさらに下記式 2

$$(式 2) \quad R(\lambda) = \int_0^{\pi} \sin 2\theta \cdot R_{flat}(\lambda, \theta) \cdot d\theta$$

(式中、 θ : 最外層への入射角を示す)

に適用させ、 $R(\lambda)$ 値が所望の波長で最大値または最小値になるように各被覆層の膜厚を求めることにより行う手法が好ましい。

R_{flat} 値を上記式 2 に適用させるということは、多層膜被覆粉体への光入射角の角度分布を 1 個の被覆半球への光入射角度分布に近似することにより上記式 1 の解を補正することを意味する。

この各被覆膜の膜厚を求める場合には、コンピュータによるシミュレーションで行うことが効率的である。

次いで、各被覆膜を、上記のようにして求められた膜厚になるように、基体粒子上に製膜する。

但し、先にも述べたが、多層膜被覆粉体における実際の製膜作業においては、設計値通りの膜厚になるまで実膜厚を直接監視しながら行うことは不可能であり、そのため、製膜作業中の膜厚の監視は、各被覆層を被覆した被覆物体の反射強度が最大値または最小値になる波長を分光光度計にて測定し、該膜厚に相対する最大または最小反射波長値に達した時点で製膜作業を終了させることが考えられる。

しかしながら基材が粉体の場合においては、その粒子形状および粒子径に依存する各被覆層の曲率によって、最大または最小反射波長測定値と膜厚との関係に狂いが生じ、分光光度計にて測定される最大または最小反射波長が所望の値になるように製膜すると、最終的に得られる多層膜被覆粉体が、所望の波長で所望の反射強度とならないという問題が生じる。

そのため、基体粒子の形状および粒子径に依存する各被覆層の曲率による補正が必要になる。

この補正手法としては、特に限定されないが、選定した基体粒子上に選定した各被覆層を段階的に数種類に膜厚を変えて被覆して粒径補正用膜被覆粉体とし、該粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値 (d_m) を測定し、また、該膜被覆粉体のそれぞれを分光光度計にて測定しそれぞれの粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の光学膜厚 (nd) を求め、各粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値と屈折率 (n) との積 (nd_m) に対する各被覆層の光学膜厚 (nd) の比 (nd / nd_m) を求め、多層膜反射強度を求める上記漸化式 1 の $2\delta_j$ に上記比 (nd / nd_m) 値を乗じて各被覆層を有する粉体の分光光度特性を補正し、該補正分光光度特性になるように各被覆層を製膜することにより行わうことが好ましい。

なお、上記粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値 (d_m) を測定するさいの手法としては、特に限定されないが、該粒径補正用膜被覆粉体のそれぞれを切断しその切断面から測定することにより行わうことが好ましい。また、前記粒径補正用膜被覆粉体を切断する際には、集束イオンビーム (FIB) 加工により行わうことが、その切断面が明瞭になり、各被覆層の実膜厚値 (d_m) を測定に好適であ

る。

本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物において、その金属酸化物膜等を形成させる対照となる基体粒子は、特に限定されず、金属を含む無機物でも、有機物でもよく磁性体、誘電体、導電体および絶縁体等でもよい。

基体が金属の場合、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム等、どのような金属でもよいが、その磁性を利用するものにおいては、鉄等磁性を帯びるものが好ましい。これらの金属は合金でも良く、前記の磁性を有するものであるときには、強磁性合金を使用することが好ましい。

また、その粉体の基体が金属化合物の場合には、その代表的なものとして前記した金属の酸化物が挙げられるが、例えば、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素等の外、カルシウム、マグネシウム、バリウム等の酸化物、あるいはこれらの複合酸化物でも良い。さらに、金属酸化物以外の金属化合物としては、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、金属フッ化物、金属炭酸塩、金属磷酸塩などを挙げるができる。

さらに、基体粒子として、金属以外では、半金属、非金属の化合物、特に酸化物、炭化物、窒化物であり、シリカ、ガラスビーズ等を使用することができる。

その他の無機物としてはシラスバルーン（中空ケイ酸粒子）などの無機中空粒子、微小炭素中空球（クレカスフェア）、電融アルミナバブル、アエロジル、ホワイトカーボン、シリカ微小中空球、炭酸カルシウム微小中空球、炭酸カルシウム、パーライト、タルク、ベントナイト、合成雲母、白雲母、など雲母類、カオリン等を用いることができる。

有機物としては、樹脂粒子が好ましい。樹脂粒子の具体例としては、セルロースパウダー、酢酸セルロースパウダー、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合または共重合により得られる球状または破砕の粒子などが挙げられる。特に好ましい樹脂粒子はアクリル酸またはメタアクリル酸エステルの重合により得られる球状のアクリル樹脂粒子である。

但し、樹脂粒子を基体とする場合、乾燥における加熱温度は樹脂の融点以下でなければならない。

基体の形状としては、球体、亜球状態、正多面体等の等方体、直方体、回転楕円体、菱面体、板状体、針状体（円柱、角柱）などの多面体、さらに粉碎物のような全く不定形な粉体も使用可能である。

これらの基体は、粒径については特に限定するものでないが、 $0.01\mu\text{m}$ ～数mmの範囲のものが好ましい。

また、基体粒子の比重としては、 $0.1\sim 10.5$ の範囲のものが用いられるが、得られた粉体を液体等に分散させて使用する場合には、流動性、浮遊性の面から $0.1\sim 5.5$ が好ましく、より好ましくは $0.1\sim 2.8$ 、更に、好ましくは $0.5\sim 1.8$ の範囲である。得られた粉体を液体等に分散させて使用する場合、基体の比重が 0.1 未満では液体中の浮力が大きすぎ、膜を多層あるいは非常に厚くする必要があり、不経済である。一方、 10.5 を超えると、浮遊させるための膜が厚くなり、同様に不経済である。

本発明においては、前記のように、上記粉体基体粒子を屈折率が互いに異なる複数の被膜層を用い、各被膜層の屈折率および層厚を適宜選択して被覆することにより、その干渉色により特定の色系に着色しかつ可視光域以外にも特異的な干渉反射ピークを発現する粉体とすることができる。

前記の選定された基体粒子上に、選定した材質、被覆数、被覆順序の各被覆膜を、多層膜被覆粉体の反射強度 $R(\lambda)$ 値が所望の波長で最高値または最小値になるように求めた膜厚となるように、製膜する。

製膜する被覆膜としては、選定した材質、被覆数、被覆順序、求められた膜厚のものとする以外は、特に限定されないが、金属化合物、有機物等からなるものが挙げられる。

本発明において、金属塩として使用される金属は、鉄、ニッケル、クロム、チタン、亜鉛、アルミニウム、カドミウム、ジルコニウム、ケイ素、錫、鉛、リチウム、インジウム、ネオジウム、ビスマス、セリウム、アンチモン等の他、カルシウム、マグネシウム、バリウム等が挙げられる。また、これら金属の塩として

は、硫酸、硝酸、塩酸、シュウ酸、炭酸やカルボン酸の塩が挙げられる。さらにまた、前記金属のキレート錯体も含まれる。本発明において使用される金属塩の種類は、その基体の表面に付与しようとする性質や製造に際して適用する手段に応じてそれに適するものが選択される。

本発明の粉体は基本的に無色透明の膜を形成し、屈折率の異なる膜を積層させて着色するため、前記のような金属とその塩が挙げられているが、干渉による着色だけでは反射及び吸収スペクトルの波形が所望の色にならない場合は、次のような金属コバルト、イットリウム、硫黄、ユーロピウム、ディスプロシウム、アンチモン、サマリウム、銅、銀、金、白金、ロジウム、イリジウム、タングステン、鉄、マンガン等の金属の硫酸、硝酸、塩酸、シュウ酸、炭酸、カルボン酸の塩類が挙げられる。さらに前記金属のキレート錯体も含まれる。これらの金属の膜中の含有率は10ppm～15%、好ましくは10ppm～15%、さらに望ましくは50ppm～5%である。

これらの金属の含有率が小さいときには、着色が不十分となり、多すぎると着色が強すぎて暗い色となり本発明の目標である明るい色の粉体が得られないという不都合が生じる。

これらの金属塩による金属酸化物等の膜は、複数層形成してもよく、またそれらの金属酸化物等の膜の上に、必要により金属アルコキシドの加水分解による金属酸化物等、また他の製膜方法による膜を形成することもできる。

このようにして、基体粒子の上に多層の膜を形成することができ、しかもその際、各層の厚さが所定の厚さをもつように形成条件を設定することにより、目的とする特性を得ることができるようになることができ、また簡単な操作でかつ安価な原料である金属塩を用いて金属酸化物等の膜を多層に形成することができる。特に、高価な金属アルコキシドを原料とすることなく、多重層膜被覆粉体とすることができる点は重要な利点である。

本発明の膜被覆粉体を含有する塗料組成物を製造する方法では、多層被覆膜を連続した工程として製作しても良く、また、各被覆膜を1層ずつ製作、あるいは単層製作と複層連続製作を組み合わせるなど種々の方法で製作することができる。

本発明に係わる膜被覆粉体の粒径は、特に限定されず、目的に応じて適宜調整することができるが、通常は $0.1\mu\text{m}$ ～数 mm が好ましく、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ の範囲である。

本発明の膜被覆粉体の好ましい1層の厚さ範囲は、膜物質および基体となる粒子の大きさによって異なる。膜物質が金属あるいは不透明金属酸化物、金属硫化物など吸収係数の大きい物質の場合には、基体粒子が $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ では μm ～ $0.5\mu\text{m}$ 、基体粒子が $1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ では $0.001\mu\text{m}$ ～ $0.7\mu\text{m}$ 、基体粒子が $10\mu\text{m}$ 以上では $0.001\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ であることが好ましい。

膜物質が透明酸化物等のように吸収係数が小さい場合には、基体粒子が $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ では $0.01\mu\text{m}$ ～ $1.5\mu\text{m}$ 、基体粒子が $1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ では $0.01\mu\text{m}$ ～ $3.0\mu\text{m}$ 、基体粒子が $10\mu\text{m}$ 以上では $0.01\mu\text{m}$ ～ $5.0\mu\text{m}$ であることが好ましい。

また、上記本発明の膜被覆粉体の総膜厚の好ましい厚さ範囲も、基体となる粒子の大きさによって異なる。基体粒子が $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ では $0.1\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 、基体粒子が $1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ では $0.1\mu\text{m}$ ～ $8\mu\text{m}$ 、基体粒子が $10\mu\text{m}$ 以上では $0.1\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明の膜被覆粉体、塗料組成物は上記のように、その製造方法における製膜反応の際に、特に水系溶媒中で製膜反応させる場合、製膜反応溶媒として pH 一定条件の水系溶媒を用い、同時に膜被覆反応を超音波分散条件下で、基体の表面への被膜形成反応により形成される。

本願発明では製膜反応を一定にするために、水系溶媒に緩衝剤を添加し緩衝溶液とするかあるいはあらかじめ用意された緩衝溶液が用いられる。また製膜反応の際には緩衝溶液以外の膜原料を添加し製膜する。製膜原料添加により製膜を行う際に、 pH が大きく変動する場合には、これを防ぐため、緩衝溶液を追加することが望ましい。

本発明で言うところの pH 一定とは、 pH が所定の pH の ± 2 以内、好ましくは ± 1 以内、より好ましくは ± 0.5 以内を言う。

緩衝溶液は種々の系が用いられ、特に限定されないが、まず基体粒子が十分に

分散できることが重要であり、同時に基体の表面に析出した金属水酸化物あるいは金属酸化物の膜被覆粉体も電気2重層の働きで分散でき、かつ上記の緩やかな滴下反応により緻密な被膜が製膜できる条件を満足するように選択する必要がある。

従って、本発明の膜被覆粉体の製造法は従来の金属塩溶液の反応による中和や等電点による析出、または加熱により分解して析出させる方法とは異なるものである。

次に、超音波分散条件としては、種々の超音波発振装置が使用でき、例えば、超音波洗浄機の水槽を利用することができ、特に限定されない。しかし本発明の超音波分散の条件としては、発振装置の大きさ、反応容器の形状および大きさ、反応溶液の量、体積、基体粒子の量等によって変化してくるので、それぞれの場合において、適切な条件を選択すればよい。

本発明に使用される緩衝溶液としては、析出させる固相成分に依存し、特に限定されないが、T r i s系、ホウ酸系、グリシン系、コハク酸系、乳酸系、酢酸系、酒石酸系、塩酸系等が挙げられる。

次に一例として、特に水系溶媒中で製膜反応させる場合、高屈折率の金属酸化物と低屈折率の金属酸化物の交互多層膜を形成する方法について具体的に説明する。まず、酸化チタンあるいは酸化ジルコニウムなどの被膜を形成する場合、酢酸／酢酸ナトリウム系等の緩衝溶液中に基体粒子を浸漬し超音波発振により分散し、チタンあるいはジルコニウムなどの金属塩である硫酸チタン、硫酸ジルコニウム等を原料とし、これら金属塩の水溶液を反応系に緩やかに滴下し、生成する金属水酸化物あるいは金属酸化物を基体粒子のまわりに析出させることにより行うことができる。この滴下反応の間、p Hは上記緩衝溶液のp H（5.4）に保持される。

反応終了後、この粉体を固液分離し、洗浄・乾燥後、熱処理を施す。乾燥手段としては真空乾燥、自然乾燥のいずれでもよい。また、不活性雰囲気中で噴霧乾燥機などの装置を用いることも可能である。

なお、この被覆される膜が酸化チタンである場合には、酸化チタンの形成は下

記の反応式で示される。

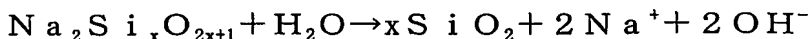


硫酸チタニルの TiO_2 含有量は $5\text{ g/リットル} \sim 180\text{ g/リットル}$ が好ましく、より好ましくは $10\text{ g/リットル} \sim 160\text{ g/リットル}$ である。 5 g/リットル 未満では製膜に時間がかかりすぎ、また粉体処理量が減り、不経済であり、 180 g/リットル を超えて高くなると希釈液が添加中に加水分解を起こし製膜成分にならず、共に不適である。

続いて、二酸化ケイ素あるいは酸化アルミニウムなどの被膜を形成する場合、 $\text{KCl/H}_3\text{BO}_3$ 系等に NaOH を加えた緩衝溶液中に上記のチタニアコート粒子を浸漬し分散し、ケイ素あるいはアルミニウムなどの金属塩であるケイ酸ナトリウム、塩化アルミニウム等を原料とし、これら金属塩の水溶液を反応系に緩やかに滴下し、生成する金属水酸化物あるいは金属酸化物を基体粒子のまわりに析出させることにより行うことができる。この滴下反応の間、 pH は上記緩衝溶液の $\text{pH}(9.0)$ に保持される。

反応終了後、この粉体を固液分離し、洗浄・乾燥後、熱処理を施す。この操作により、基体粒子の表面に屈折率の異なる2層の、金属酸化物膜を形成する操作を繰り返すことにより、多層の金属酸化物膜をその表面上に有する粉体を得られる。

なお、この被覆される膜が二酸化ケイ素である場合には、二酸化ケイ素の形成は下記の反応式で示される。



以下に、前記金属化合物膜の製膜方法について説明する。

製膜方法としては、 PVD 法、 CVD 法あるいはスプレードライ法等の気相蒸着法により、基体粒子の表面に直接、蒸着する方法が可能である。

しかしながら、本発明者らが先に提案した前記特開平6-228604号公報、特開平7-90310号公報あるいは国際公開WO96/28269号公報に記載されている金属アルコキシド法や、特開平11-131102号公報に記載の水系法が好ましい。

この場合、線成長速度は固相析出速度よりも高くして、非晶質の均一膜が形成されるように反応条件を調整する。

前記有機物としては、特に限定されるものではないが、好ましくは樹脂である。樹脂の具体例としては、セルロース、酢酸セルロース、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合体または共重合体などが挙げられる。

有機物膜（樹脂膜）を形成する場合、a. 液相中、基体粒子を分散させて乳化重合させることにより、その粒子の上に樹脂膜を形成させる方法（液相中での重合法）や、b. 気相中での製膜法（CVD）（PVD）等が採られる。

本発明の塗料組成物に含有される膜被覆粉体として、基体粒子上に多層膜を有するものを製造する場合の例を以下に示す。

例えば、前記の基体粒子が高屈折率の物質からなるものであれば、その上に低屈折率の光透過性膜を設け、さらにその上に高屈折率の粒子構成膜、またさらに、その上に低屈折率の光透過性膜と、順次交互に設ける。また、基体粒子が低屈折率のものならば、その上に高屈折率の粒子構成膜、さらにその上に低屈折率の光透過性膜、またさらにその上に、高屈折率の粒子構成膜と、順次設ける。

次に、本発明において製膜に使用する具体的原料、特に金属塩について説明する。

高屈折率の膜を製膜するのに使用する原料としては、酸化チタン膜用には、チタンのハロゲン化物、硫酸塩等、酸化ジルコニウム膜用には、ジルコニウムのハロゲン化物、硫酸塩、カルボン酸塩、シュウ酸塩、キレート錯体等、酸化セリウム膜用には、セリウムのハロゲン化物、硫酸塩、カルボン酸塩、シュウ酸塩等、酸化ビスマス膜用には、ビスマスのハロゲン化物、硝酸塩、カルボン酸塩等、酸化インジウム膜用には、インジウムのハロゲン化物、硫酸塩等が好ましい。

また、低屈折率の膜を製膜するのに使用する原料としては、酸化ケイ素膜用には、ケイ酸ソーダ、水ガラス、ケイ素のハロゲン化物、アルキルシリケート等の有機ケイ素化合物とその重合体等、酸化アルミニウム膜用には、アルミニウムの

ハロゲン化物、硫酸塩、キレート錯体等、酸化マグネシウム膜用には、マグネシウムの硫酸塩、ハロゲン化物等が好ましい。

また、例えば酸化チタン膜の場合には、塩化チタンに硫酸チタンを混合すると、より低温で屈折率の高いルチル型の酸化チタン膜になる等の効果がある。

また、被覆の際の反応温度は各金属塩の種類に適した温度に管理して被覆することにより、より完全な酸化物膜を製作することができる。

水系溶媒中での基体の表面への被膜形成反応（固相析出反応）が遅すぎる場合には、反応系を加熱して固相析出反応を促進することもできる。但し、加熱の熱処理が過剰であると、該反応速度が速すぎて、過飽和な固相が膜にならず、水溶液中に析出し、ゲルあるいは微粒子を形成し、膜厚制御が困難になる。

被覆膜は製作後、蒸留水を加えながら傾斜洗浄を繰り返して、電解質を除去した後、乾燥・焼成等の熱処理を施し、固相中に含まれた水を除去して、完全に酸化物膜とすることが好ましい。また、製膜後の粉体を回転式チューブ炉などで熱処理することにより、固着を防ぐことができ、分散された粒子を得ることができる。

水酸化物膜あるいは酸化物膜を形成し、それを熱処理するには、各層を被覆する毎に熱処理しても良く、また、目的の多層膜を完成後最後に熱処理しても良い。

熱処理条件は反応系により異なるが、上記の熱処理温度としては200～1300℃であり、好ましくは400～1100℃である。200℃未満では塩類や水分が残ってしまう事あり、1300℃を超えて高くなると、膜と基体が反応し別の物質となることがあり、共に不適である。熱処理時間としては0.1～100時間であり、好ましくは0.5～50時間である。

次に本発明に係る膜被覆粉体を含有する塗料組成物を調製する場合の（１）各特定色系インキあるいは塗料様組成物（流体）および（２）各特定色系トナー、各特定色系乾式インキ様組成物（粉体）のそれぞれについて説明する。

（１）本発明において特定の色系インキあるいは塗料様組成物（流体）の媒質（ビヒクル）としては、カラー印刷用、カラー磁気印刷用、カラー磁気塗料用に用いられる、従来公知のワニスを用いることができ、例えば液状ポリマー、有機

溶媒に溶解したポリマーやモノマーなどを粉体の種類やインキの適用方法、用途に応じて適宜に選択して使用することができる。

上記液状ポリマーとしては、ポリペンタジエン、ポリブタジエン等のジエン類、ポリエチレングリコール類、ポリアミド類、ポリプロピレン類、ワックス類あるいはこれらの共重合体編成体等を挙げる事ができる。

有機溶媒に溶解するポリマーとしては、オレフィン系ポリマー類、オリゴエステルアクリレート等のアクリル系樹脂類、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリイソシアネート類、アミノ樹脂類、キシレン樹脂類、ケトン樹脂類、ジエン系樹脂類、ロジン変性フェノール樹脂、ジエン系ゴム類、クロロブレン樹脂類、ワックス類あるいはこれらの変性体や共重合体などを挙げる事ができる。

有機溶媒に溶解するモノマーとしては、スチレン、エチレン、ブタジエン、プロピレンなどを挙げる事ができる。

有機溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロシン、ベンジン炭化水素類、エステル類、エーテル類あるいはこれらの変性体や共重合体などを挙げる事ができる。

(2) 特定色系トナー、特定色系乾式インキ、特定色系乾式塗料様組成物（粉体）は、上記特定色系多層膜被覆粉体を、樹脂とあるいは必要に応じて調色材とを、スクリー型押出機、ロールミル、ニーダなどで直接混練し、ハンマミル、カッターミルで粗粉碎したあと、ジェットミルなどで微粉碎し、エルボージェットなどで必要な粒度に分級することにより粉体状シアン色色材組成物を得ることができる。また、乳化重合法や懸濁重合法などの重合法を用いて、特定色系多層膜被覆粉体を粉体状特定色系塗料組成物とすることもできる。

さらに、特定色系多層膜被覆粉体と樹脂、調色剤などの添加剤および溶剤をコロイドミルや3本ロールで液状化しインキ塗料などの液状特定色系塗料組成物とすることもできる。

明度を上げるための調色材としては、白色顔料（展色材）である、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化珪素、酸化アンチモン、酸化鉛等あるいはこ

これらの複合酸化物類、また炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等の炭酸塩、あるいは硫酸バリウム、硫酸カルシウムのような硫酸塩類、硫酸亜鉛のような硫化物あるいは前記酸化物や炭酸塩および硫酸塩を焼結した複合酸化物、複合含水酸化物類が挙げられる。

彩度、色相を調整するため、特にフルカラー用混色で色再現用に使用する場合の調色材としては、青色顔料である（有機染料・顔料）アルカリブルーレーキ、ピーコックレーキ、ピーコックレーキブルー等のレーキ染料およびレーキ顔料、オイルブルー等、オイル染料顔料、アルコールブルー等のアルコール染料、フタロシアニン、銅フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料等、（無機顔料）ウルトラマリン等の酸化物硫化物複合顔料、鉄青、ミロリーブルー等の銅系群青紺青顔料類、コバルトブルー、セルリアンブルー等の酸化コバルト系複合酸化物類青色顔料、青色系有機染料および顔料および青色無機顔料アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ等のレーキ染料、レーキ系顔料無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン等のフタロシアニン系染料顔料 および緑色顔料であるクロームグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、含水クロム（ビリジアン）等のクロム系酸化物および含水酸化物、エメラルドグリーン等の銅系酸化物、コバルトグリーン等のコバルト系酸化物等の無機顔料あるいは、ピグメントグリーン、ナフトールグリーンなどのニトロソ顔料、グリーンゴールド等のアゾ系顔料、フタロシアニングリーン、ポリクロム銅フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、マラカイトグリーンレーキ、アシッドグリーンレーキなどのレーキ系、オイルグリーン等、オイル染料顔料アルコールブルー等のアルコール染料顔料等有機染料顔料が挙げられる。しかし本発明はこれらのみに限定されるものではない。

さらに、微妙な色調制御においては青色、黄色、赤紫色などの顔料や染料を用いて調色することが必要な場合は、これらの顔料を添加することにより最適の特定色とすることが好ましい。

この粉体状特定色系塗料組成物の場合、（a）上記粉碎法で製造する場合の樹脂としては、特に限定されるものではないが、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリ

ル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、ブタジエン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合体または共重合体などが挙げられる。

(b) 重合法の場合、エステル、ウレタン、酢酸ビニル、有機ケイ素、アクリル酸、メタアクリル酸、スチレン、エチレン、ブタジエン、プロピレン等のうち1種あるいは複数の混合物から重合を開始させ、重合体あるいはこれらの共重合体などが形成される。

本発明の膜被覆粉体を含有する塗料組成物は上記のように、(1) 各特定色系インキあるいは塗料様組成物(流体)および(2) 各特定色系トナー、各特定色系乾式インキ様組成物(粉体)の形をとる。

また、流体状の場合には、特定色系インキ、塗料等であり、前記調色材、乾燥の遅い樹脂には固化促進剤、粘度を上げるために増粘剤、粘性を下げるための流動化剤、粒子同志の分散のために分散剤などの成分を含ませることができる。

一方、粉体の場合には、(a) 粉砕法で粉体を製造する場合には、前記調色材、乾燥の遅い樹脂には固化促進剤、混練の際の粘性を下げるためには流動化剤、粒子同志の分散のために分散剤、紙等への定着のための電荷調整剤、ワックスなどの成分を含ませることができる。

(b) 重合法を用いる場合には、前記調色材、重合開始剤、重合促進剤、粘度を上げるためには増粘剤、粒子同志の分散のために分散剤、紙等への定着のための電荷調整剤、ワックスなどの成分を含ませることができる。

本発明の各色系塗料組成物中の多層膜被覆粉体は、単一の粉体ないしは分光特性の異なる複数の粉体の組み合わせにより、湿式および乾式カラー印刷や湿式および乾式カラー磁気印刷に適用できるほか、3原色の粉体を用いて、可視光、非可視光(紫外域およびシアン外域)、蛍光発色および磁気、さらに電気(電場の変化)の6種の組合せの識別機能を持ち、印刷物の偽造防止用カラー磁性インキなどセキュリティ機能を必要とする他の用途に適用することができる。

前記本発明の塗料組成物を各特定色系インキあるいは塗料様組成物または各特定色系トナー、各特定色系乾式インキ様組成物、各特定色系乾式塗料組成物として、基材に印刷、溶融転写または被塗装体に塗布する場合、塗料組成物中の各特

定色系多層膜被覆粉体と樹脂の含有量の関係は、体積比で1 : 0.5 ~ 1 : 1.5である。媒質の含有量が少な過ぎると塗布した膜が被塗装体に固着しない。また、多過ぎると顔料の色が薄くなりすぎ良いインキまたは塗料といえない。また、各色系インキあるいは塗料組成物中の各色系色材および樹脂を合わせた量と溶剤の量との関係は、体積比で1 : 0.5 ~ 1 : 1.0であり、溶剤の量が少な過ぎると塗料の粘度が高く、均一に塗布できない。また、溶剤の量が多過ぎると塗膜の乾燥に時間を要し塗布作業の能率が極端に低下する。

また、基材に印刷、溶融転写または被塗装体に塗料を塗布した際の塗膜の色の濃度は、被塗装体の単位面積当たりに載った顔料の量によって決まる。塗料が乾燥した後の被塗装体上の本発明の各色系多層膜被覆粉体の量は、均一に塗布した場合の面積密度で1平方メートルあたり0.1 ~ 300 gであり、好ましくは0.1 ~ 100 gであれば良好な塗装色が得られる。面積密度が前記の値より小さければ被塗装体の地の色が現れ、前記の値より大きくても塗装色の色濃度は変わらないので不経済である。すなわち、ある厚さ以上に顔料を被塗装体上に載せても、塗膜の下側の顔料にまでは光りが届かない。かかる厚さ以上に塗膜を厚くすることは、塗料の隠蔽力を越えた厚さであるので塗装の効果がなく不経済である。ただし、塗膜の磨耗を考慮し、塗膜の厚さが摩り減るため厚塗りする場合はこの限りではない。また特定の意匠等を部分的に形成する場合にもこの限りではない。

<実施例>

以下に本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、勿論本発明の範囲は、これらによって限定されるものではない。

〔実施例1〕（カラーシフトの大きい酸化物膜被覆アルミ粉を用いた塗料組成物）

垂直反射色が赤色、50度入射光に対する反射色が青色になるように設計した。

（第1層チタニア膜の製膜）

セパラブルフラスコ中で、50gの粒状アルミニウム粉体を、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液中に分散し

た後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた 30.4 g の純水を 47.9 g のエタノールに混合した溶液を 1 時間かけて、滴下した。滴下後、5 時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で 110℃、3 時間乾燥し、チタニアコート粒状アルミニウム粉体 A 1 を得た。

この酸化チタン膜被覆粉体 A 1 は 750 nm に分光反射曲線のピーク波長を有し、淡赤色であった。

(緩衝溶液 1 の調整)

1 リットルの水に 0.3 モルの塩化カリウムと 0.3 モルのほう酸を溶解し水溶液 1 とする。

1 リットルの水に 0.4 モルの水酸化ナトリウムを溶解し水溶液 2 とする。

水溶液 1 と水溶液 2 を容積比で 250 : 115 で混合し、緩衝溶液 1 とする。

(第 2 層シリカ膜の製膜)

20 g のシリカコート粒状アルミニウム粉体 A 1 に対し、あらかじめ準備しておいた 3751 g の緩衝溶液 1 と純水 313 ml を入れ、28 kHz、600 W の超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、アルミニウム粉を含む緩衝溶液 1 中で攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた 1400 ml のケイ酸ナトリウム水溶液を 2.67 ml / 分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。

ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに 2 時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。

製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。

洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で 150℃で、8 時間乾燥し、シリカ / チタニアコート粒状アルミニウム粉体 A 2 を得た。

(緩衝溶液 2 の調整)

1 リットルの水に 0.3 モルの無水酢酸を溶解し水溶液 3 とする。

1 リットルの水に 0.9 モルの酢酸ナトリウムを溶解し水溶液 4 とする。

水溶液 3 と水溶液 4 と純水を、容積比で 50 : 100 : 250 で混合し、緩衝溶液 2 とする。

(第 3 層チタニア膜の製膜)

20 g の上記粉体 A 2 に対し、5210 g の緩衝溶液 2 と純水 5210 ml を用意し、その混合液中に A 2 を、同様に、超音波分散しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を 50 ~ 55 °C に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、2110 ml の硫酸チタニル水溶液 (TiO₂ 濃度 15 wt % に変更) を 1.25 ml / 分の一定速度で徐々に滴下し、滴下終了後、さらに 3 時間反応を行い、未反応分を徐々に析出させた。

製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返えし、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650 °C で 30 分加熱処理 (焼成) を行い、シリカ / チタニアコート粒状アルミニウム粉体 A 3 を得た。

この粉体は帯赤黄色であり、最大反射ピークは 667 nm であった。

(第 4 層シリカ膜の製膜)

20 g のシリカ / チタニアコート粒状アルミニウム粉体 A 3 に対し、1 層目と同様に、あらかじめ準備しておいた 3761 ml の緩衝溶液 1 と純水 320 ml を入れ、28 kHz、600 W の超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、アルミニウム粉を含む緩衝溶液 1 中で攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた 1563 ml のケイ酸ナトリウム水溶液を 2.67 ml / 分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。

ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに 2 時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。

製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。

洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で 150 °C で、8 時間乾燥し、シリカ / チタニアコート粒状アルミニウム

ム粉体A 4を得た。

(第5層チタニア膜の製膜)

40gの上記粉体A 4に対し、3852mlの緩衝溶液2と328mlの純水を用意し、その混合液中に粉体A 4を、上記シリカ製膜時と同様に、超音波分散しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、1568mlの硫酸チタニル水溶液(TiO_2 、15wt%)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、滴下終了後、さらに3時間反応を行い、未反応分を徐々に固相微粒子として析出させ、その微粒子を膜の中に取り込んだ。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾集後、乾燥粉を得た。

得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、シリカ/チタニアコート粒状アルミニウム粉体Aを得た。

この5層膜被覆粉体Aは鮮明な赤色であり、最大反射ピークは718nmであった。

上記各膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、そのピーク波長での反射率、被覆膜の屈折率、膜厚、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)の値を下記の方法で測定した。

1) 粉体色の垂直反射光の測定については、日本分光製V-570、積分球付分光光度計を用いた。分光反射率および色温度はJIS Z 8722(1982)に基づき、測定した。一部については、収束イオンビーム加工により断面TEM観察を行い、実測した。

2) 膜厚の測定方法はWO 96/28269等に記載の方法に基づき、コンピュータシミュレーションと波形により膜厚を最適化し求めた。

上記第1～5層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表1に示す。

(表 1)

被膜層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピーク高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第 1 層チタニア膜	112	780	38	64	0.594
第 2 層シリカ膜	150	—	—	—	—
第 3 層チタニア膜	110	780	58	55	1.05
第 4 層シリカ膜	160	—	—	—	—
第 5 層チタニア膜	111	787	70	49	1.43

(塗料化)

次の配合比で塗料化を行った。

アクリル樹脂ワニス (アクリディック A 4 0 5)	3 5 重量部
エポキシ樹脂ワニス (エポン 1 0 0 1 : 5 0 % 液)	1 0 重量部
メラミン樹脂ワニス (スーパーベッカミン J 8 2 0)	5 重量部
粉体 A	5 重量部
キシレン	2 4 重量部
ブチルアルコール	1 9 重量部
セロソルブアセテート	1 . 4 9 重量部
シリコーン (SF 6 9 : 1 0 % 液)	0 . 0 1 重量部

上記キシレン、ブチルアルコールとシリコーンを混合した溶液に、粉体 A 加え高速攪拌機 5 分間分散した後、アクリル樹脂ワニス、エポキシ樹脂ワニスおよびメラミン樹脂ワニスを加え十分に均一化した。塗料組成物 A を得た。

(塗布面の評価)

得られた塗料組成物 A を排気装置の付いたドラフト内で、鉄板に均一に塗布した。塗布後その板を常温乾燥後、さらに箱形乾燥機で 1 6 0 °C で 3 時間加熱乾燥し塗布板 A を得た。

得られた塗布板 A を垂直に見た場合の色は赤色であった。また塗布板を 5 0 度傾けた色は、青色であった。

〔実施例 2〕(酸化物膜被覆アルミ粉体)

垂直反射色が黄色になるように設計した。

(第1層シリカ膜の製膜)

20gの板状アルミニウム粉体(平均粒径 $8.5\mu\text{m}$)に対し、あらかじめ準備しておいた3,751gの緩衝溶液1と純水313mlを入れ、28kHz、600wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、アルミニウム粉を含む緩衝溶液1中で攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた1,400mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67ml/分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。

ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。

製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。

洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空气中で150℃で、8時間乾燥した後、窒素雰囲気中で500℃で熱処理し、シリカコート粒状アルミニウム粉体B1を得た。

(第2層チタニア膜の製膜)

20gの上記粉体B1に対し、5210gの緩衝溶液2と純水5,210mlを用意し、超音波分散しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、2,210mlの硫酸チタニル水溶液(TiO_2 濃度15wt%に変更)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、滴下終了後、さらに3時間反応を行い、未反応分を徐々に析出させた。

製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。

得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、シリカ/チタニアコート粒状アルミニウム粉体B2を得た。

この粉体は帯赤黄色であり、最大反射ピークは667nmであった。

(第3層シリカ膜の製膜)

20 gのシリカ／チタニアコート粒状アルミニウム粉体B 2に対し、1層目と同様に、あらかじめ準備しておいた3, 761 mlの緩衝溶液1と純水320 mlを入れ、28 kHz、600 wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、マグネタイト粉を含む緩衝溶液1中で攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた1, 563 mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67 ml /分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。

ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。

製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。

洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃で、8時間乾燥し、シリカ／チタニアコート粒状アルミニウム粉体B 3を得た。

(第4層チタニア膜の製膜)

40 gの上記粉体B 3に対し、3, 852 mlの緩衝溶液2と328 mlの純水を用意し、その混合液中に粉体B 3を、上記シリカ製膜時と同様に、超音波分散しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に呆ちながら、あらかじめ用意しておいた、812 mlの硫酸チタニル水溶液(TiO_2 、15 wt %)を1.25 ml /分の一定速度で徐々に滴下し、固相微粒子を析に3時間反応を行い、未反応分を徐々に固相微粒子として析出させ、その微粒子を膜の中に取り込んだ。

製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾集後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、シリカ／チタニアコート粒状アルミニウム粉体B 4を得た。

この4層膜被覆粉体Bは鮮明な緑色であり、最大反射ピークは558 nmであった。

(第5層二三酸化鉄の製膜)

ウォーターバス中に容器に入れたシリカ製膜と水系チタニア用緩衝液4溶液、3, 200 ml を90℃に保持し、これにB4、20gを加え十分に攪拌分散させた。

この溶液を攪拌しながら、硫酸第一鉄(4水塩) 0.1M—45 ml と硫酸第二鉄(n水塩：nは約10.38) 0.2M—45 ml 酸性混合溶液を0.7 ml / 分で滴下した。滴下後、攪拌を続けながら2時間反応させた。

製膜反応終了後、十分な純水を用いて、傾斜洗浄にて電解質を除去した。粉体を固液分離後、110℃で8時間乾燥し、乾燥終了後、窒素雰囲気回転式チューブ炉で650℃で熱処理しシリカ／チタニア／ヘマタイト被覆粒状アルミニウム粉体Bが得られた。

得られた粉体Bの色は反射ピーク606 nmで、70%であり、色は鮮やかな黄色であった。

上記第1～5層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表2に示す。

(表2)

被膜層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピーク高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第1層シリカ膜	103	—	—	—	—
第2層チタニア膜	75	667	48	56	0.857
第3層シリカ膜	98	—	—	—	—
第4層チタニア膜	75	558	58	49	1.18
第5層ヘマタイト膜	151	606	70	44	1.59

(塗料化)

次の配合比で塗料化を行った。

アクリル樹脂ワニス (アクリディック、A405)

64

重量部

メラミン樹脂ワニス（スーパーベッカミン、J 8 2 0）	2 8	重量部
粉体B	1 . 5	重量部
キシレン	5	重量部
セルソルブアセテート	1 . 4 9	重量部
シリコーン（S F 6 9 : 1 0 %液）	0 . 0 1	重量部

キシレンとシリコーンを混合した溶液に、粉体Bを加え高速攪拌機5分間分散した後、アクリル樹脂ワニスおよびメラミン樹脂ワニスを加え十分に均一化した。塗料組成物Bを得た。

（塗布面の評価）

得られた塗料組成物Bを排気装置の付いたドラフト内で、鉄板に均一に塗布した。塗布後その板を常温乾燥後、さらに箱形乾燥機で160℃で3時間加熱乾燥し塗布板Bを得た。

得られた塗布板Bを垂直に見た場合の色は黄色であった。また塗布板を50度傾けた色は、赤紫色であった。

〔実施例3〕（白雲母を用いた触媒塗料組成物）

（第1層チタニア膜の製膜）

基体粒子として、20gの球状白雲母粉（平均粒径13.3μm）に対し、2,626mlの緩衝溶液2中に超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた硫酸チタン水溶液58mlを1.8ml/分の一定速度で徐々に滴下した。滴下後2時間反応させ、チタニアコート白雲母粉C1を得た。

（第2層シリカ膜の製膜）

上記チタニアコート白雲母粉C1、15gにシリカ膜の製膜を行った。緩衝溶液量は3,751ml、ケイ酸ナトリウム水溶液の滴下速度40ml/分として製膜を行い、未反応物がなくなるまで、2時間反応させ、前記と同様に洗浄し、洗浄後、回転式チューブ炉で、窒素雰囲気中で500℃で30分加熱処理（焼成）を行い、緻密なチタニア膜を有するシリカ／チタニアコート白雲母粉C2を得た。

（第3層チタニア膜の製膜）

15gの上記粉体C2に対し、5210gの緩衝溶液2と純水5, 210mlを用意し、その混合液中にC2を攪拌しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、2, 110mlの硫酸チタニル水溶液(TiO_2 , 15wt%)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下した。

滴下終了後、さらに3時間反応を行い、未反応分を完全に析出させた。

製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰な硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、350℃で30分加熱処理(焼成)を行い、シリカ/チタニアコート白雲母粉C3を得た。

この3層膜被覆粉体C3は帯赤色であり、最大反射ピークは787nmであった。

上記第1～3層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表3に示す。

(表3)

被膜層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピーク高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第1層チタニア膜	112	780	38	64	0.593
第2層シリカ膜	150	—	—	—	—
第3層チタニア膜	111	787	60	55	1.09

(塗料化)

次の配合比で、塗料を試作した。

粉体C3	91	重量部
アマニ油酸亜鉛	0.9	重量部
大豆スタンド油	8.1	重量部

上記アマニ油酸亜鉛と大豆スタンド油を混合し、これに粉体C3を少量ずつ添加し、均一化して堅練塗料組成物Cを得た。

(塗布面の評価)

得られた塗料組成物Cを排気装置の付いたドラフト内で、鉄板に均一に塗布した。塗布後その板を常温乾燥後、さらに箱形乾燥機で160℃で3時間加熱乾燥し塗布板Cを得た。

得られた塗布板Cを垂直に見た場合の色は赤色であった。また塗布板を50度傾けた色は、青色であった。

〔実施例4〕 (カラーシフトの大きい酸化チタン膜被覆板状鉄粉を用いた塗料組成) 垂直反射色が灰色、30度入射光に対する反射色が緑色になるように設計した。

(第1層チタニア膜の製膜)

セパラブルフラスコ中で、20gの板状鉄粉体(平均粒径15ミクロン)を、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、チタニアコート板状鉄粉体D1を得た。

この酸化チタン膜被覆粉体D1は390nmと787nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、赤紫であった。

(緩衝溶液1の調整)

1リットルの水に0.3モルの塩化カリウムと0.3モルのほう酸を溶解し水溶液1とする。

1リットルの水に0.4モルの水酸化ナトリウムを溶解し水溶液2とする。

水溶液1と水溶液2を容積比で250:115で混合し、緩衝溶液1とする。

(第2層シリカ膜の製膜)

20gのチタニアコート板状鉄粉体D1に対し、あらかじめ準備しておいた3751gの緩衝溶液1と純水313mlを入れ、28kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、鉄粉を含む緩衝溶液1中で攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた1400mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67ml/分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。

ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。

製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。

洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空气中で150℃で、8時間乾燥し、シリカ／チタニアコート板状鉄粉体D2を得た。

(第3層チタニア膜の製膜)

(緩衝溶液2の調整)

1リットルの水に0.3モルの無水酢酸を溶解し水溶液3とする。

1リットルの水に0.9モルの酢酸ナトリウムを溶解し水溶液4とする。

水溶液3と水溶液4と純水を、容積比で50:100:250で混合し、緩衝溶液2とする。

(硫酸チタン水溶液の調整)

TiO₂濃度が10wt%になるように硫酸チタンを水に添加し、濃度調整し、硫酸チタン水溶液とした。

(チタニア製膜)

5.5gの粉体に対し、上記粉体D2に対し、250mlの緩衝液2(pH:4.1)を用意し、その緩衝溶液2中にD2を超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた硫酸チタン水溶液57mlを1.5ml/分で滴下し、未反応分を徐々に析出させた。(洗浄乾燥)

製膜反応終了後、純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、表面が平滑なシリカ／チタニアコート板状鉄粉D3を得た。

この3層膜被覆粉体D3は最大反射ピークは388nmと778nmになり、赤紫色であった。

(第4層シリカ膜の製膜)

20gのシリカ／チタニアコート板状鉄粉体D3に対し、第2層目と同様の3751gの緩衝溶液1と純水313mlを入れ、28kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、鉄粉を含む緩衝溶液1中で攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた1400mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67ml／分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。

ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。

製膜反応終了後、シリカ／チタニア製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。

洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃で、8時間乾燥し、シリカ／チタニアコート板状鉄粉体D4を得た。

(第5層チタニア膜の製膜)

5.5gの粉体に対し、上記粉体D4に対し、250mlの緩衝液2(pH:4.1)を用意し、その緩衝溶液2中にD4を超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた硫酸チタン水溶液57mlを1.5ml／分で滴下し、未反応分を徐々に析出させた。製膜反応終了後、純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、表面が平滑なシリカ／チタニアコート板状鉄粉Dを得た。

この5層膜被覆粉体Dは最大反射ピークは392nmと557nmになり、灰色であった。

上記第1～5層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表4に示す。

(表 4)

被膜層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピーク高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第 1 層シリカ膜	50	390	33	43	0.767
第 2 層シリカ膜	99	—	—	—	—
第 3 層シリカ膜	82	388	44	43	1.02
第 4 層シリカ膜	103	—	—	—	—
第 5 層シリカ膜	148	392	61	27	2.4

(塗布溶液化)

アクリル樹脂 5%含有するキシレン溶液 100 ml に前記粉体 D を 15 g 分散させ、アート紙上にブレードコーターで塗布した。

アート紙を模様に取り抜き、さらにアート紙上に貼付したところ、その模様を上から見た色は灰色で無彩色であった。

しかし、この塗布紙を貼った紙を 30 度傾けると緑色になった。また 60 度傾けて見た入射角は赤紫であった。最後に垂直に戻すと灰色無彩色になった。

これは、390 nm 付近の赤紫色と 557 nm にある緑色がちょうど補色になり、両方が足されて無彩色になっているが、少し傾けると 390 nm 付近赤紫が可視域から消えると同時に可視域に緑色が現れ、さらに、傾けると緑色が消え、逆に十分傾けると緑色のピークが消え、赤外域から次の赤紫のピークが現れたものと考えられる。

〔実施例 5〕 (カラーシフトの大きい酸化物膜被覆板状鉄粉を用いた塗料組成物)

垂直反射色が緑色であり、50 度入射光が赤色になるよう設計した。

(第 1 層シリカ膜の製膜)

セパラブルフラスコ中で、22 g の板状鉄粉体 (平均粒径 15 ミクロン) を、あらかじめ 198.3 g のエタノールに 10.7 g のシリコンエトキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいたアンモニア水 (29%) 10.7 g と 8.8 g の純水とを混合した溶液を添加した。添加後、5 時間、

常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、シリカコート板状鉄粉体E1を得た。

(第2層チタニア膜の製膜)

セパラブルフラスコ中で、22gのシリカコート板状鉄粉体E1を、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、シリカ/チタニアコート板状鉄粉体E2を得た。

このE2は540nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、濃緑であった。

(緩衝溶液1の調整)

1リットルの水に0.3モルの塩化カリウムと0.3モルのほう酸を溶解し水溶液1とする。

1リットルの水に0.4モルの水酸化ナトリウムを溶解し水溶液2とする。

水溶液1と水溶液2を容積比で250:115で混合し、緩衝溶液1とする。

(第3層シリカ膜の製膜)

22gのシリカ/チタニアコート板状鉄粉体E2に対し、あらかじめ準備しておいた3751gの緩衝溶液1と純水313mlを入れ、28kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、鉄粉を含む緩衝溶液1中で攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた1400mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67ml/分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。

ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。

製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。

洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃で、8時間乾燥し、シリカ／チタニアコート板状鉄粉体E3を得た。

(緩衝溶液2の調整)

1リットルの水に0.3モルの無水酢酸を溶解し水溶液3とする。

1リットルの水に0.9モルの酢酸ナトリウムを溶解し水溶液4とする。

水溶液3と水溶液4と純水を、容積比で50：100：250で混合し、緩衝溶液2とする。

(第4層チタニア膜の製膜)

22gの上記粉体E3に対し、5210gの緩衝溶液2と純水5210mlを用意し、その混合液中にE3を、同様に、超音波分散しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、2110mlの硫酸チタニル水溶液(TiO_2 、濃度15wt%に変更)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、滴下終了後、さらに3時間反応を行い、未反応分を徐々に析出させた。

製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返えし、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、シリカ／チタニアコート板状鉄粉体Eを得た。

この粉体は緑色であり、最大反射ピークは543nmであった。

上記第1～4層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表5に示す。

(表5)

被膜層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピーク高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第1層シリカ膜	75	—	—	—	—
第2層チタニア膜	55	540	35	44	0.795
第3層シリカ膜	75	—	—	—	—
第4層チタニア膜	70	543	51	23	2.22

(塗布液の作成)

次の配合比で塗布液Eを製造した。

粉体E	43重量部
樹脂溶液PAM (SP-67) (三井東圧化学製)	
(アミン系樹脂20%含有)	40重量部
純水	13重量部

粉体Eを樹脂溶液中に入れ更に、これに攪拌しながら、純水を加え、塗布液ELを得た。

(塗布)

塗布液ELをアート紙の上に均一に塗布した、粉体の塗布量は 51 g/m^2 となった。この塗布紙の垂直からみた色は緑であり、最大反射ピークは 560 nm であった。またこの塗布紙を 50 度の角度から見た色は赤色であった。

[実施例6] (鉄粉を用いた赤紫粉体)

垂直反射色が赤紫色となるように設計した。

(第1層シリカ膜の製膜)

セパラブルフラスコ中で、板状鉄粉(平均粒径 $15\mu\text{m}$) 30g を、エタノール 196g 、純水 10g 、アンモニア 10g を混合したエタノール混合溶液に添加して超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート (TEOS) 6g を添加し、5時間反応させた。

製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。

洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で 150°C 、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で 650°C で30分熱処理し、冷却後シリカコート鉄粉F1を得た。

(第2層チタニア膜の製膜)

セパラブルフラスコ中で、シリカコート鉄粉F1の 30g に対し、あらかじめ 198.3g のエタノールに 17.9g のチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、シリ

カコート鉄粉F 1を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4 gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後、チタニア/シリカコート鉄粉F 2を得た。

このF 2は、455nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、シアン色であった。

(第3層シリカ膜の製膜)

30gのチタニア/シリカコート鉄粉F 2に対し、エタノール196g、純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液を超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート (TEOS) 6gを添加し、5時間反応させた。

製膜反応終了後、チタニア/シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。

洗浄後、チタニア/シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後シリカコート鉄粉F 3を得た。

(第4層チタニア膜の製膜)

セパラブルフラスコ中で、シリカコート鉄粉F 3の30gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに22gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、シリカコート鉄粉F 3を該中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4 gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後、チタニア/シリカコート鉄粉F 4を得た。このF 4は450nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、緑色であった。

(第5層チタニア膜の製膜)

セパラブルフラスコ中で、チタニア/シリカコート鉄粉F 4の30gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに22gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意

し、粉体F 4を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4 gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後粉体F 5を得た。

このF 5は382nmと821 nmに分光反射曲線のピーク波長結有しさらに356nm、556nmと900nmにバレーを有し、赤紫色粉であった。また、F 5の10kOeでの磁化は170 emu/gであった。

上記第1～5層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表6に示す。

(表6)

被膜層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピーク高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第1層シリカ膜	81	—	—	—	—
第2層カーボン膜	56	455	40	40	1.0
第3層シリカ膜	88	—	—	—	—
第4層カーボン膜	55	450	65	33	1.97
第5層カーボン膜	49	382	71	30	2.37

〔実施例7〕(粒状鉄粉を用いた赤紫粉体1)

垂直反射色が赤紫色になるように設計した。

(第1層シリカ膜の製膜)

セパラブルフラスコ中で、20gの粒状カーボニル鉄粉(平均粒径1.8μm)を、エタノール196g、純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液に添加し、超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート(TEOS)6gを添加し、5時間反応させた。

製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。

洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30

分熱処理し、冷却後シリカコート鉄粉G 1を得た。

(第2層チタニア膜の製膜)

セパラブルフラスコ中で、シリカコート鉄粉G 1の20gに対しあらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、粉体G 1を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後チタニア/シリカコート鉄粉G 2を得た。

このG 2は、451nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、シアン色であった。

(第3層シリカ膜の製膜)

20gのチタニア/シリカコート鉄粉G 2に対し、エタノール196g、純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液を用意し、鉄粉G 2を該液に添加して超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート (TEOS) 6gを添加し、5時間反応させた。

製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。

洗浄後、チタニア/シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後チタニア/シリカコート鉄粉G 3を得た。

(第4層チタニア膜の製膜)

セパラブルフラスコ中で、チタニア/シリカコート鉄粉G 3の20gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに22gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、粉体G 3を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後チタニア/シリカコート鉄粉G 4を得た。

このG 4は、450nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、緑色であった。

(第5層チタニア膜の製膜)

チタニア/シリカコート鉄粉G 4の20gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに22gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、セパラブルフラスコ中で、該粉体G 4を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後粉体G 5を得た。

この酸化チタン膜は、380nmと820nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、さらに355nm、556nmと902nmにバレーを有し、赤紫色であった。また、粉体G 5の10kOeでの磁化は140 emu/gであった。

上記第1～5層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表7に示す。

(表7)

被膜層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピーク高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第1層シリカ膜	81	—	—	—	—
第2層チタニア膜	55	451	40	40	1.0
第3層シリカ膜	88	—	—	—	—
第4層チタニア膜	55	450	65	33	1.97
第5層チタニア膜	49	380	71	30	2.37

(偽造防止判別物の製造方法)

15gの粉体G 5を、100ml／リットルのポリメタアクリルアミン水溶液10mlに練り込み、インキ様組成物LFとした。

理想科学製PG10を用いて模様1を印刷し判別用印刷物PFを得た。

次に15gの粉体G 5を、100ml／リットルのポリメタアクリルアミン水溶液10mlに練り込み、インキ様組成物LGとした。

理想科学製PG10を用いてインキ様組成物LGで「A」の模様を印刷し、周りをLFを用いて印刷し判別用印刷物PFを得た。

この印刷物PFは垂直に見た場合、全面赤紫色であったが見る角度を変え、30度程度傾けてみたところ、「A」の字は緑色に変化し、周りは赤紫色のままであった。

このように目視で容易に真贋判別できる。

また磁気ヘッドで「A」の印刷部分をスキャンしたところ、「A」の印刷部分で強い反応が出た。さらにピップフジモト製医療用磁石表面磁束密度3000Gを近づけたところ印刷部分が磁力で吸引された。

〔実施例8〕（鉄粉を用いた銀被覆黄緑色粉体）

垂直反射色が黄緑色になるよう設計した。

（第1層シリカ膜の製膜）

セパラブルフラスコ中で、板状鉄粉（平均粒径15 μ m）30gを、エタノール196g、純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液に添加し、超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート（TEOS）6gを添加し、5時間反応させた。

製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。

洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後シリカコート鉄粉H1を得た。

（第2層チタニア膜の製膜）

シリカコート鉄粉H1の30gに対しあらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、セパラブルフラスコ中で、粉体H1を該中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後チタニア/シリカコート鉄粉H2を得た。

このH2は、455nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、シアン色であった。

(第3層シリカ膜の製膜)

30gのチタニア/シリカコート鉄粉H2に対し、エタノール196g、純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液を用意し、粉体H2を該混合液に添加し、超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート (TEOS) 6gを添加し、5時間反応させた。

製膜反応終了後、チタニア/シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。

洗浄後、チタニア/シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後シリカコート鉄粉H3を得た。

(第4層チタニア膜の製膜)

チタニア/シリカコート鉄粉H3の30gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに22gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、セパラブルフラスコ中で、該粉体H3を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後チタニア/シリカコート鉄粉H4を得た。

このH4は、450nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、シアン色であった。

(第5層チタニア膜の製膜)

チタニア/シリカコート鉄粉H4の20gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに22gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、セパラブルフラスコ中で、粉体H4を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後粉体H5を得た。

(第6層銀膜の製膜)

酒石酸 4 g とブドウ糖 45 g を純水 1 リットルに溶解しながら加熱し、溶液とした後加熱を続け 5 分間沸騰させた。その後自然放冷し、室温まで冷却後エタノール 100 ml を混合し、均一化した後 5 日間冷暗所で保存して還元液を調製した。

純水 60 ml に硝酸銀 2g を溶解し、溶解後アンモニア水（29% 溶液）を入れ酸化銀を沈殿させ、さらにアンモニアを添加し、完全に溶解した後、あらかじめ用意しておいた水酸化ナトリウム 1.4 g を純水 60 ml に溶解した水溶液を添加し、酸化銀を沈殿させ、さらにアンモニアを添加し、完全に溶解銀液とした。

この銀液中に粉体 H 5 を分散し、攪拌しながら上記還元液 200 ml を投入し、投入後 30 分反応させ、反応終了後、デカンテーションで洗浄した後固液分離し、真空乾燥機で 250℃ で 8 時間乾燥した。

乾燥後、588nm にピークを有する黄緑色粉体 H 6 を得た。

上記第 1 ～ 6 層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ（H）、半値幅（W）およびその比（H/W）を表 8 に示す。

（表 8）

被膜層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピーク高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第 1 層シリカ膜	81	—	—	—	—
第 2 層カーボン膜	56	455	40	40	1.00
第 3 層シリカ膜	88	—	—	—	—
第 4 層カーボン膜	55	450	65	33	1.97
第 5 層カーボン膜	49	382	71	30	2.37
第 6 層銀層	25	588	72	28	2.57

〔実施例 9〕（球状鉄粉を用いた黄緑粉体 2）

垂直反射色が黄緑色になるよう設計した。

（第 1 層シリカ膜の製膜）

セパラブルフラスコ中で粒状カーボニル鉄粉（平均粒径 1.8 ミクロン）20g を、エタノール 196 g、純水 10 g、アンモニア 10 g を混合したエタノール混合溶液に添加し、超音波分散機で 5 分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオル

ソシリケート (TEOS) 6 gを添加し、5 時間反応させた。

製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。

洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後シリカコート鉄粉 I 1 を得た。

(第2層チタニア膜の製膜)

シリカコート鉄粉 I 1 の20gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを用意し、セパラブルフラスコ中で、該粉体H 1 を該液に加え分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後チタニア/シリカコート鉄粉 I 2 を得た。

この酸化チタン膜は、451nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、シアン色であった。

(第3層シリカ膜の製膜)

20gのチタニア/シリカコート鉄粉 I 2 に対し、エタノール196g、純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液用意し、該粉体 I 2 を該混合溶液に添加し、超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート (TEOS) 6 gを添加し、5 時間反応させた。

製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。

洗浄後、チタニア/シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後チタニア/シリカコート鉄粉 I 3 を得た。

(第4層チタニア膜の製膜)

チタニア/シリカコート鉄粉 I 3 の20gに対し、あらかじめ198.3gのエタノール

に 22g のチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、セパラブルフラスコ中で、該粉体 I 3 を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた 30.4g の純水を 47.9g のエタノールに混合した溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下後、4 時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で 110℃、3 時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で 650℃で 30 分熱処理し、冷却後チタニア/シリカコート鉄粉 I 4 を得た。

この I 4 は、450nm に分光反射曲線のピーク波長を有し、シアン色であった。

(第 5 層チタニア膜の製膜)

シリカコート鉄粉 I 4 の 20g に対し、あらかじめ 198.3g のエタノールに 22g のチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、セパラブルフラスコ中で、該粉体 I 4 を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた 30.4g の純水を 47.9g のエタノールに混合した溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下後、4 時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で 110℃、3 時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で 650℃で 30 分熱処理し、冷却後粉体 I 5 を得た。

この I 5 は、380nm と 820 nm に分光反射曲線のピーク波長を有し、さらに 355nm、556nm と 902nm にバレーを有し、赤紫色であった。また、粉体 I 5 の 10kOe での磁化は 140 emu/g であった。

(第 6 層銀膜の製膜)

酒石酸 4g とブドウ糖 45g を純水 1 リットルに溶解しながら加熱し、溶液とした後加熱を続け 5 分間沸騰させた。その後自然放冷し、室温まで冷却後エタノール 100ml を混合し、均一化した後 5 日間冷暗所で保存して還元液とした。

純水 60ml に硝酸銀 3.5g を溶解し、溶解後アンモニア水 (29% 溶液) を入れ酸化銀を沈殿させ、さらにアンモニアを添加し、完全に溶解した後、あらかじめ用意しておいた水酸化ナトリウム 2.1g を純水 60ml に溶解した水溶液を添加し、酸化銀を沈殿させ、さらにアンモニアを添加し、完全に溶解銀液とした。

この銀液中に I 5 を分散し、攪拌しながら還元液 200ml を投入し、投入後 30 分反応させ、反応終了後、デカンテーションで洗浄した後固液分離し、真空乾燥機

で250℃で8時間乾燥した。

乾燥後、590nmにピークを有する黄緑色粉体I6を得た。

上記第1～6層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表9に示す。

(表9)

被膜層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピーク高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第1層Si膜	81	—	—	—	—
第2層Ti膜	56	451	40	40	1.00
第3層Si膜	88	—	—	—	—
第4層Ti膜	55	450	65	33	1.97
第5層Ti膜	48	380	71	30	2.37
第6層銀層	25	590	72	28	2.57

(偽造防止判別物の製造方法)

15gの粉体H6を、100ml／リットルのポリメタアクリルアミン水溶液10mlに練り込み、インキ様組成物LHとした。

理想科学製PG10を用いて模様1を印刷し判別用印刷物PHを得た。

次に15gの粉体I6を、100ml／リットルのポリメタアクリルアミン水溶液10mlに練り込み、インキ様組成物LIとした。

理想科学製PG10を用いてインキ様組成物LHで、「B」の模様を印刷し、周りをLIを用いて印刷し判別用組成物PIを得た。

この印刷物PIは垂直に見た場合、黄緑色であったが見る角度を変えたところ、「B」の字は緑色に変化し、周りは黄緑色のままであった。

このように目視で容易に真贋判別できる。

また磁気ヘッドで「B」の印刷部分をスキャンしたところ、「B」の印刷部分で強い反応が出た。さらにピップフジモト製医療用磁石を近づけたところ印刷部分が磁力で吸引された。

〔実施例 10〕

波長 430nm 光に対して最大反射を示すような $1/4\lambda$ 交互膜被覆粉体を製造する。

(基体粒子および被覆層の選定)

基体粒子としては、粒径 $1.8\mu\text{m}$ の BASF 社製球状鉄粉 (商品名 HQ) を選定した。

被覆層としては、該基体粒子上に、 SiO_2 と TiO_2 との交互 4 層構造のものを選定した。

上記の選定した基体粒子 (BASF 社製球状鉄粉 HQ) および被覆層構造に基づいて、下記式 1 を解くことによって得られる R_{flat} 値を下記式 2 に適用させ、波長 430nm 光に対して最大反射を示すように各被覆膜の厚さの計算値を求めた。

$$(式 1) \quad R_{j+1,j} = \frac{r_{j+1,j} + R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}{1 + r_{j+1,j} R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}$$

$$2\delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} n_j d_j \cos\phi_j$$

(式中、 $R_{j+1,j}$: 下から第 j 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

j : 1 以上の整数 ($j-1=0$ は基盤を示す)、

i : 虚数単位、

$r_{j+1,j}$: 下から第 j 番目の層とその直上の層との間の界面のフレネル反射係数、

$R_{j,j-1}$: 下から第 $j-1$ 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

$2\delta_j$: 下から第 j 番目の層における位相差、

λ : 所望の反射光波長、

n_j : 下から第 j 番目の層の屈折率、

d_j : 下から第 j 番目の層の膜厚、

ϕ_j : 下から第 j 番目の層への光の入射角。)

$$(式 2) \quad R(\lambda) = \int_0^{\pi} \sin 2\theta \cdot R_{flat}(\lambda, \theta) \cdot d\theta$$

(式中、 θ : 最外層への入射角を示す)

上記式 1 および 2 により求めた各被覆膜の膜厚計算値は、第 1 層目 SiO_2 膜で 60.3 nm、第 2 層目 TiO_2 膜で 49.2 nm、第 3 層目 SiO_2 膜で 70.6 nm、第 4 層目 TiO_2 膜で 43.6 nm であった。

またその場合の、各被覆膜の相対反射率の計算値は、図 1 の通りとなる。

(第 1 層目 SiO_2 膜粒径補正用膜被覆粉体の製造)

上記の選定された基体粒子 (BASF 社製球状鉄粉 HQ) 上に、 SiO_2 膜をその製膜反応条件を変化させて 8 種類作成した。この際の SiO_2 膜の製膜は国際特許公開 WO 96/28269 号公報に記載の金属アルコキシドの加水分解法によって行った。8 種類の第 1 層目 SiO_2 膜粒径補正用膜被覆粉体を集束イオンビーム (FIB) 加工により切断し、それらの断面から電子顕微鏡で実膜厚値 (d_M) を測定したところ、下記表 10 の通りとなった。

表 1

試料粉体	実膜厚値
No. 1	57.1
No. 2	58.2
No. 3	58.6
No. 4	59.5
No. 5	71.4
No. 6	94.2
No. 7	97.8
No. 8	99.6

また上記 8 種類の第 1 層目 SiO_2 膜粒径補正用膜被覆粉体が最大吸収として有する波長を分光光度計で測定し、その最大吸収波長値を 4 で除した値を光学膜厚値 (nd) とした。

図 2 に上記 8 種類の第 1 層目 SiO_2 膜粒径補正用膜被覆粉体の実膜厚値 (d_M) と光学膜厚値 (nd) の関係曲線 (破線) を示した。また、上記式 1 および 2 で得られる実膜厚値 (d_M) と光学膜厚値 (nd) の関係の計算値を実線で示す。
(第 1 層目 SiO_2 膜の膜厚計算値に相当する分光光度特性の補正および製膜)

図 2 に示される実膜厚値 (d_M) と光学膜厚値 (nd) の関係曲線から、上記式 1 および 2 により求めた第 1 層目 SiO_2 膜の膜厚計算値 (60.3 nm) に相当する光学膜厚値を求め、その求めた光学膜厚値を前記式 1 の $n_j d_j$ に代入し、図 4 の (A) に示すような分光光度曲線の計算値を得、反射バレーが現れる λ 値 (420 nm) を求めた。この求めた λ 値 (420 nm) に反射バレーが現れるように第 1 層目 SiO_2 膜を実際に製膜した。なお、第 1 層目 SiO_2 膜の製膜は粒径補正用膜被覆粉体と同様に、国際特許公開 WO 96/28269 号公報に記載の金属アルコキシドの加水分解法によって行った。

(第 2 層目 TiO_2 膜粒径補正用膜被覆粉体の製造)

前記基体粒子（BASF社製球状鉄粉HQ）上に420nmに反射バレーが現れるように第1層目SiO₂膜（60.3nm）を製膜したSiO₂膜被覆粉体上に、TiO₂膜をその製膜反応条件を変化させて3種類作成した。この際のTiO₂膜の製膜は、前記SiO₂膜と同様に、国際特許公開WO96/28269号公報に記載の金属アルコキシドの加水分解法によって行った。3種類の第2層目TiO₂膜粒径補正用膜被覆粉体を、前記第1層目SiO₂膜粒径補正用膜被覆粉体と同様に、集束イオンビーム（FIB）加工により切断し、それらの断面から電子顕微鏡で実膜厚値（ d_M ）を測定したところ、下記表11の通りとなった。

表2

試料粉体	実膜厚値
No. 2-1	55.8
No. 2-2	68.0
No. 2-3	86.9

（第1層SiO₂膜厚=60.3nm）

また上記3種類の第2層目TiO₂膜粒径補正用膜被覆粉体が最大反射として有する波長を分光光度計で測定し、その最大反射波長値を4で除した値を光学膜厚値（ nd ）とした。

図3に上記3種類の第2層目TiO₂膜粒径補正用膜被覆粉体の実膜厚値（ d_M ）と光学膜厚値（ nd ）の関係曲線（破線）を示した。また、上記式1および2で得られる実膜厚値（ d_M ）と光学膜厚値（ nd ）の関係の計算値を実線で示す。

（第2層目TiO₂膜の膜厚計算値に相当する分光光度特性の補正および製膜）

図3に示される実膜厚値（ d_M ）と光学膜厚値（ nd ）の関係曲線から、上記式1および2により求めた第2層目TiO₂膜の膜厚計算値（49.2nm）に相当する光学膜厚値を求め、その求めた光学膜厚値を前記式1の $n_j d_j$ に代入し、図

4の(B)に示すような分光光度曲線の計算値を得、反射ピークが現れる λ 値(400nm)を求めた。この求めた λ 値(400nm)に反射ピークが現れるように第2層目 TiO_2 膜を実際に製膜した。なお、第2層目 TiO_2 膜の製膜は、第1層目 SiO_2 膜と同様に、国際特許公開WO96/28269号公報に記載の金属アルコキシドの加水分解法によって行った。

(第3層目 SiO_2 膜および第4層目 TiO_2 膜の粒径補正用膜被覆粉体の製造並びに膜厚計算値に相当する分光光度特性の補正および製膜)

第3層目 SiO_2 膜および第4層目 TiO_2 膜についても、第1層目 SiO_2 膜および第2層目 TiO_2 膜と同様に、粒径補正用膜被覆粉体の作成と膜厚計算値に相当する分光光度特性の補正および製膜を行った。

但し、第3層目 SiO_2 膜および第4層目 TiO_2 膜については、実膜厚値(d_{u})と光学膜厚値(nd)の関係が、前記式1および式2により得られる計算値と極めて近似していたため、膜厚計算値に相当する分光光度特性の補正は実質的に不要であった。これは外側の被覆膜になるほど曲率が小さくなり、平板体に近くなるためと考えられる。

なお、図4の(C)および(D)に、第3層目 SiO_2 膜および第4層目 TiO_2 膜の分光光度曲線の計算値を示す。

また、第3層目 SiO_2 膜および第4層目 TiO_2 膜の製膜についても、第1層目 SiO_2 膜および第2層目 TiO_2 膜と同様に、国際特許公開WO96/28269号公報に記載の金属アルコキシドの加水分解法によって行った。

本実施例により得られた SiO_2 - TiO_2 交互4層被覆粉体は鮮やかな青色粉であった。この粉体における各被覆膜を被覆後の実際の分光光度曲線を図5に示すと、第4層目 TiO_2 膜被覆後に、430nmで相対反射率1.45の反射ピークが得られた。これは、第2層目 TiO_2 膜被覆後に430nmで得られた反射ピークの相対反射率(1.31)よりも高い値であった。

なお、相対反射率とは、被覆粉からの反射率を基体粒子からの反射率で除した値である。

〔比較例 1〕（多層膜被覆平板体に基づく膜厚設計）

上記実施例 10 で選定した基体粒子（BASF 社製球状鉄粉 HQ）および被覆層構造に基づいて、前記式 1 を解くことによって波長 430 nm 光に対して R_{flat} 値が最大反射を示すように各被覆膜の厚さおよび分光光度曲線の計算値を求めた。各被覆膜の膜厚計算値は、第 1 層目 SiO_2 膜で 54.5 nm、第 2 層目 TiO_2 膜で 46.0 nm、第 3 層目 SiO_2 膜で 63.3 nm、第 4 層目 TiO_2 膜で 47.5 nm であった。また、各被覆膜の相対反射率の計算値は、図 6 の通りとなった。

各被覆膜を図 6 で示される反射バレーまたはピークになるように製膜した。なお、各被覆膜の製膜については、上記実施例 1 と同様に、国際特許公開 WO 96/28269 号公報に記載の金属アルコキシドの加水分解法によって行った。

上記のような多層膜被覆平板体に基づく膜厚設計によりして作成した SiO_2 - TiO_2 交互 4 層被覆粉体における各被覆膜を被覆後の実際の分光光度曲線を図 7 に示す。その結果、第 4 層目 TiO_2 膜被覆後に 430 nm で得られた反射ピークの相対反射率は 1.33 であり、第 2 層目 TiO_2 膜被覆後に 430 nm で得られた反射ピークの相対反射率（1.33）と同じであり、膜数が増大しても相対反射率は増大しなかった。

〔比較例 2〕（各被覆膜の分光光度特性の補正を省いた系）

実施例 10 において、粒径補正用膜被覆粉体の作成と膜厚計算値に相当する分光光度特性の補正を行わなかった以外は、実施例 1 と同様の手法で、即ち、各被覆膜が図 1 で示される反射バレーまたはピークを示すように各被覆膜を製膜し、 SiO_2 - TiO_2 交互 4 層被覆粉体を作成した。その結果、得られた粉体の 430 nm で得られた反射ピークの相対反射率は 1.248 と、実施例 1 で得られた粉体（相対反射率 1.45）よりも小さくなった。

また、用いられた基体粒子（BASF 社製球状鉄粉 HQ）と同じ材質の平板基材に前記比較例 1 で求められた膜厚計算値の各被覆膜を製膜し、 SiO_2 - TiO_2 交互 4 層被覆平板体としたものは、430 nm における相対反射率は 1.255 であった。

よって、上記実施例 1 において粒径補正用膜被覆粉体の作成と膜厚計算値に相当する分光光度特性の補正を行わずに作成した $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ 交互 4 層被覆粉体は、同材質の基材に同構造の被覆層を設けた多層膜被覆平板体よりも相対反射率が小さくなることもわかった。

<産業上の利用可能性>

本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物は、独自の技術を基にし、膜数を好ましくは 2 層以上として膜厚を厚くすることによつて、反射スペクトルにおけるピークでの反射率を大きくして、ピークの高さ (H) と半値幅 (W) との比 (H/W) が特定の値以上の分光光度特性を保持させることにより、彩度が高く、美しい光彩を有し、鮮やかなカラーシフト (色転変) 効果を示し、明度が高く、有利な適用特性を有し、彩色可能性の範囲を拡大することを可能とした。

また、特定波長光の反射強度が大きくなるような各被覆膜の膜厚設計が適切になされた、特定の膜厚を持つ本願の粉体は、従来より鮮やかな色、彩度の高い色、カラーシフトの大きな色など多様な色を正確に発する。

このような粉体は、工業の多くの分野で、例えば自動車被覆、装飾被覆、プラスチック顔料着色、塗料、印刷インキ等において有用なものである。

また、このような本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物は、偽造防止秘密文書、例えば紙幣、小切手、小切手カード、クレジットカード、収入印紙、切手、鉄道及び航空券、テレホンカード、宝くじ券、ギフト券、渡航及び身分証明書の作成のためにも有用である。

請 求 の 範 囲

1. 基体粒子の表面に被覆膜を有する膜被覆粉体において、該膜被覆粉体の垂直反射を測定した場合の反射スペクトルにおける380～780nm間の400nmの長さ〈波長規定幅L〉と縦軸の反射率100%の高さ（反射率規定幅R）をL対Rを5対2で表示した場合に、ピークの高さ（H）と半値幅（W）との比（H/W）が1以上である分光光度特性を有することを特徴とする膜被覆粉体。
2. 前記被覆膜が2層以上であることを特徴とする請求の範囲1記載の膜被覆粉体。
3. 前記被覆膜が屈折率の異なる少なくとも2層以上であり、かつ被覆する膜の各膜厚が、
基体粒子の材質、被覆層の数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質および所望の反射光波長を選定した多層膜被覆平板体の場合の多層膜反射強度 R_{flat} を基体粒子の形状および粒径による補正をした多層膜被覆粉体の反射強度 $R(\lambda)$ 値が、所望の波長で最大値または最小値となる膜厚であることを特徴とする請求の範囲1記載の多層膜被覆粉体。
4. 被覆する膜の各膜厚が、
選定した基体粒子の材質、被覆層の数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質および所望の反射光波長に基づく事項を多層膜反射強度を求める下記漸化式1

$$(式1) \quad R_{j+1,j} = \frac{r_{j+1,j} + R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}{1 + r_{j+1,j} R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}$$

$$2\delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} n_j d_j \cos\phi_j$$

（式中、 $R_{j+1,j}$ ：下から第j番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、
j：1以上の整数（j-1=0は基盤を示す）、
i：虚数単位、

$r_{j+1,j}$: 下から第 j 番目の層とその直上の層との間の界面のフレネル反射係数、

$R_{j,j-1}$: 下から第 $j-1$ 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

$2\delta_j$: 下から第 j 番目の層における位相差、

λ : 所望の反射光波長、

n_j : 下から第 j 番目の層の屈折率、

d_j : 下から第 j 番目の層の膜厚、

ϕ_j : 下から第 j 番目の層への光の入射角。)

に代入して得られた R_{flat} 値をさらに下記式 2

$$(式 2) \quad R(\lambda) = \int_0^{\pi} \sin 2\theta \cdot R_{flat}(\lambda, \theta) \cdot d\theta$$

(式中、 θ : 最外層への入射角を示す)

に適用させて、形状による補正を考慮した上で、 $R(\lambda)$ 値が所望の波長で最大値または最小値となる膜厚であること特徴とする請求の範囲 3 記載の多層膜被覆粉体。

5. 被覆する膜の各膜厚が、

選定した基体粒子上に選定した各被覆層を段階的に数種類に膜厚を変えて被覆して粒径補正用膜被覆粉体とし、該粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値 (d_M) を測定し、また、該膜被覆粉体のそれぞれを分光光度計にて測定しそれぞれの粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の光学膜厚 (nd) を求め、各粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値と屈折率 (n) との積 (nd_M) に対する各被覆層の光学膜厚 (nd) の比 (nd/nd_M) を求め、

多層膜反射強度を求める下記漸化式 1

$$(式 1) \quad R_{j+1,j} = \frac{r_{j+1,j} + R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}{1 + r_{j+1,j} R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}$$

$$2\delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} n_j d_j \cos\phi_j$$

(式中、 $R_{j+1,j}$ ：下から第 j 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

j ：1 以上の整数 ($J-1=0$ は基盤を示す)、

i ：虚数単位、

$r_{j+1,j}$ ：下から第 j 番目の層とその直上の層との間の界面のフレネル反射係数、

$R_{j,j-1}$ ：下から第 $j-1$ 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

$2\delta_j$ ：下から第 j 番目の層における位相差、

λ ：所望の反射光波長、

n_j ：下から第 j 番目の層の屈折率、

d_j ：下から第 j 番目の層の膜厚、

ϕ_j ：下から第 j 番目の層への光の入射角。)

の $2\delta_j$ に上記比 ($n_j d_j / n_m d_m$) 値を乗じて各被覆層を有する粉体の分光光度特性を補正した膜厚であることを特徴とする請求の範囲 3 記載の多層膜被覆粉体。

6. 前記粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値 (d_m) の測定が、該粒径補正用膜被覆粉体のそれぞれを切断しその切断面から測定することにより行われたことを特徴とする請求の範囲 5 記載の多層膜被覆粉体。

7. 前記粒径補正用膜被覆粉体の切断が、集束イオンビーム加工により行われたことを特徴とする請求の範囲 6 記載の多層膜被覆粉体。

8. 前記請求の範囲 1 記載の膜被覆粉体を含有することを特徴とする塗料組成物。

9. 前記請求の範囲 8 記載の塗料組成物を塗布したことを特徴とする塗布物。

10. 屈折率の異なる少なくとも 2 層の被覆層を基体粒子上に有し、かつ特定の波長の光を反射する多層膜被覆粉体において、被覆する膜の各膜厚が、

基体粒子の材質、被覆層の数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質および所望の反射光波長を選定した多層膜被覆平板体の場合の多層膜反射強度 R_{flat} を基体粒子の形状および粒径による補正をした多層膜被覆粉体の反射強度 $R(\lambda)$ 値が所望の波長で最大値または最小値となる膜厚であることを特徴とする多層膜被覆粉体。

11. 被覆する膜の各膜厚が、

選定した基体粒子の材質、被覆層の数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質および所望の反射光波長に基づく事項を多層膜反射強度を求める下記漸化式1

$$(式1) \quad R_{j+1,j} = \frac{r_{j+1,j} + R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}{1 + r_{j+1,j} R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}$$

$$2\delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} n_j d_j \cos \phi_j$$

(式中、 $R_{j+1,j}$: 下から第 j 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

j : 1以上の整数 ($j-1=0$ は基盤を示す)、

i : 虚数単位、

$r_{j+1,j}$: 下から第 j 番目の層とその直上の層との間の界面のフレネル反射係数、

$R_{j,j-1}$: 下から第 $j-1$ 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

$2\delta_j$: 下から第 j 番目の層における位相差、

λ : 所望の反射光波長、

n_j : 下から第 j 番目の層の屈折率、

d_j : 下から第 j 番目の層の膜厚、

ϕ_j : 下から第 j 番目の層への光の入射角。)

に代入して得られた R_{flat} 値をさらに下記式2

$$(式2) \quad R(\lambda) = \int_0^{\pi} \sin 2\theta \cdot R_{flat}(\lambda, \theta) \cdot d\theta$$

(式中、 θ : 最外層への入射角を示す)

に適用させて、形状による補正を考慮した上で、 $R(\lambda)$ 値が所望の波長で最大値または最小値となる膜厚であること特徴とする請求の範囲 10 記載の多層膜被覆粉体。

12. 被覆する膜の各膜厚が、

選定した基体粒子上に選定した各被覆層を段階的に数種類に膜厚を変えて被覆して粒径補正用膜被覆粉体とし、該粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値 (d_m) を測定し、また、該膜被覆粉体のそれぞれを分光光度計にて測定しそれぞれの粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の光学膜厚 (nd) を求め、各粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値と屈折率 (n) との積 (nd_m) に対する各被覆層の光学膜厚 (nd) の比 (nd/nd_m) を求め、

多層膜反射強度を求める下記漸化式 1

$$(式 1) \quad R_{j+1,j} = \frac{r_{j+1,j} + R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}{1 + r_{j+1,j} R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}$$

$$2\delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} n_j d_j \cos\phi_j$$

(式中、 $R_{j+1,j}$: 下から第 j 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

j : 1 以上の整数 ($J-1=0$ は基盤を示す)、

i : 虚数単位、

$r_{j+1,j}$: 下から第 j 番目の層とその直上の層との間の界面のフレネル反射係数、

$R_{j,j-1}$: 下から第 $j-1$ 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

$2\delta_j$: 下から第 j 番目の層における位相差、

λ : 所望の反射光波長、

n_j : 下から第 j 番目の層の屈折率、

d_j : 下から第 j 番目の層の膜厚、

ϕ_j : 下から第 j 番目の層への光の入射角。)

の $2\delta_j$ に上記比 (n_d / n_{d_M}) 値を乗じて各被覆層を有する粉体の分光光度特性を補正した膜厚であることを特徴とする請求の範囲 10 記載の多層膜被覆粉体。

13. 前記粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値 (d_M) の測定が、該粒径補正用膜被覆粉体のそれぞれを切断しその切断面から測定することにより行われたことを特徴とする請求の範囲 12 記載の多層膜被覆粉体。

14. 前記粒径補正用膜被覆粉体の切断が、集束イオンビーム加工により行われたことを特徴とする請求の範囲 13 記載の多層膜被覆粉体。

15. 屈折率の異なる少なくとも 2 層の被覆層を基体粒子上に有し、かつ特定の波長の光を反射する多層膜被覆粉体の製造方法において、

基体粒子の材質、被覆層の数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質および所望の反射光波長を選定した多層膜被覆平板体の場合の多層膜反射強度 R_{flat} を基体粒子の形状および粒径による補正をした多層膜被覆粉体の反射強度 $R(\lambda)$ 値が、所望の波長で最大値または最小値になるように各被覆層の膜厚を求め、この求めた膜厚値になるように製造することを特徴とする多層膜被覆粉体の製造方法。

16. 基体粒子の材質、被覆層の数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質および所望の反射光波長を選定した多層膜被覆平板体の場合の多層膜反射強度 R_{flat} を基体粒子の形状および粒径による補正をした多層膜被覆粉体の反射強度 R

(λ) 値が、所望の波長で最大値または最小値になるように各被覆層の膜厚を求め、この求めた膜厚値になるように製造することを特徴とする請求項 2 記載の多層膜被覆粉体の製造方法。

17. 基体粒子の形状による補正が、

選定した基体粒子の材質、被覆層の数、各被覆層の被覆順序、各被覆層の材質および所望の反射光波長に基づく事項を多層膜反射強度を求める下記漸化式 1

$$(式 1) \quad R_{j+1,j} = \frac{r_{j+1,j} + R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}{1 + r_{j+1,j} R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}$$

$$2\delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} n_j d_j \cos \phi_j$$

(式中、 $R_{j+1,j}$: 下から第 j 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

j : 1 以上の整数 ($J - 1 = 0$ は基盤を示す) 、

i : 虚数単位、

$r_{j+1,j}$: 下から第 j 番目の層とその直上の層との間の界面のフレネル反射係数、

$R_{j,j-1}$: 下から第 $j - 1$ 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

$2\delta_j$: 下から第 j 番目の層における位相差、

λ : 所望の反射光波長、

n_j : 下から第 j 番目の層の屈折率、

d_j : 下から第 j 番目の層の膜厚、

ϕ_j : 下から第 j 番目の層への光の入射角。)

に代入して得られた R_{flat} 値をさらに下記式 2

$$(式 2) \quad R(\lambda) = \int_0^{\pi} \sin 2\theta \cdot R_{flat}(\lambda, \theta) \cdot d\theta$$

(式中、 θ : 最外層への入射角を示す)

に適用させ、 $R(\lambda)$ 値が所望の波長で最大値または最小値になるように各被覆層の膜厚を求めることにより行うことを特徴とする請求の範囲 15 または 16 記載の多層膜被覆粉体の製造方法。

18. 基体粒子の粒径による補正が、

選定した基体粒子上に選定した各被覆層を段階的に数種類に膜厚を変えて被覆して粒径補正用膜被覆粉体とし、該粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値 (d_M) を測定し、また、該膜被覆粉体のそれぞれを分光光度計にて測定しそれぞれの粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の光学膜厚 (nd) を求め、各粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値と屈折率 (n) との積 (nd_M) に対する各被覆層の光学膜厚 (nd) の比 (nd/nd_M) を求め、

多層膜反射強度を求める下記漸化式 1

$$(式 1) \quad R_{j+1,j} = \frac{r_{j+1,j} + R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}{1 + r_{j+1,j} R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}$$

$$2\delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} n_j d_j \cos\phi_j$$

(式中、 $R_{j+1,j}$ ：下から第 j 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

j ：1以上の整数（ $J-1=0$ は基盤を示す）、

i ：虚数単位、

$r_{j+1,j}$ ：下から第 j 番目の層とその直上の層との間の界面のフレネル反射係数、

$R_{j,j-1}$ ：下から第 $j-1$ 番目の層とその直上の層との間の振幅反射強度、

$2\delta_j$ ：下から第 j 番目の層における位相差、

λ ：所望の反射光波長、

n_j ：下から第 j 番目の層の屈折率、

d_j ：下から第 j 番目の層の膜厚、

ϕ_j ：下から第 j 番目の層への光の入射角。)

の $2\delta_j$ に上記比（ $n d / n d_{\text{実}}$ ）値を乗じて各被覆層を有する粉体の分光光度特性を補正し、該補正分光光度特性になるように各被覆層を製膜することにより行うことを特徴とする請求の範囲15または16記載の多層膜被覆粉体の製造方法。

19. 前記粒径補正用膜被覆粉体の各被覆層の実膜厚値（ $d_{\text{実}}$ ）の測定が、該粒径補正用膜被覆粉体のそれぞれを切断しその切断面から測定することにより行うことを特徴とする請求の範囲18記載の多層膜被覆粉体の製造方法。

20. 前記粒径補正用膜被覆粉体の切断が、集束イオンビーム加工により行うことを特徴とする請求の範囲19記載の多層膜被覆粉体の製造方法。

図 1

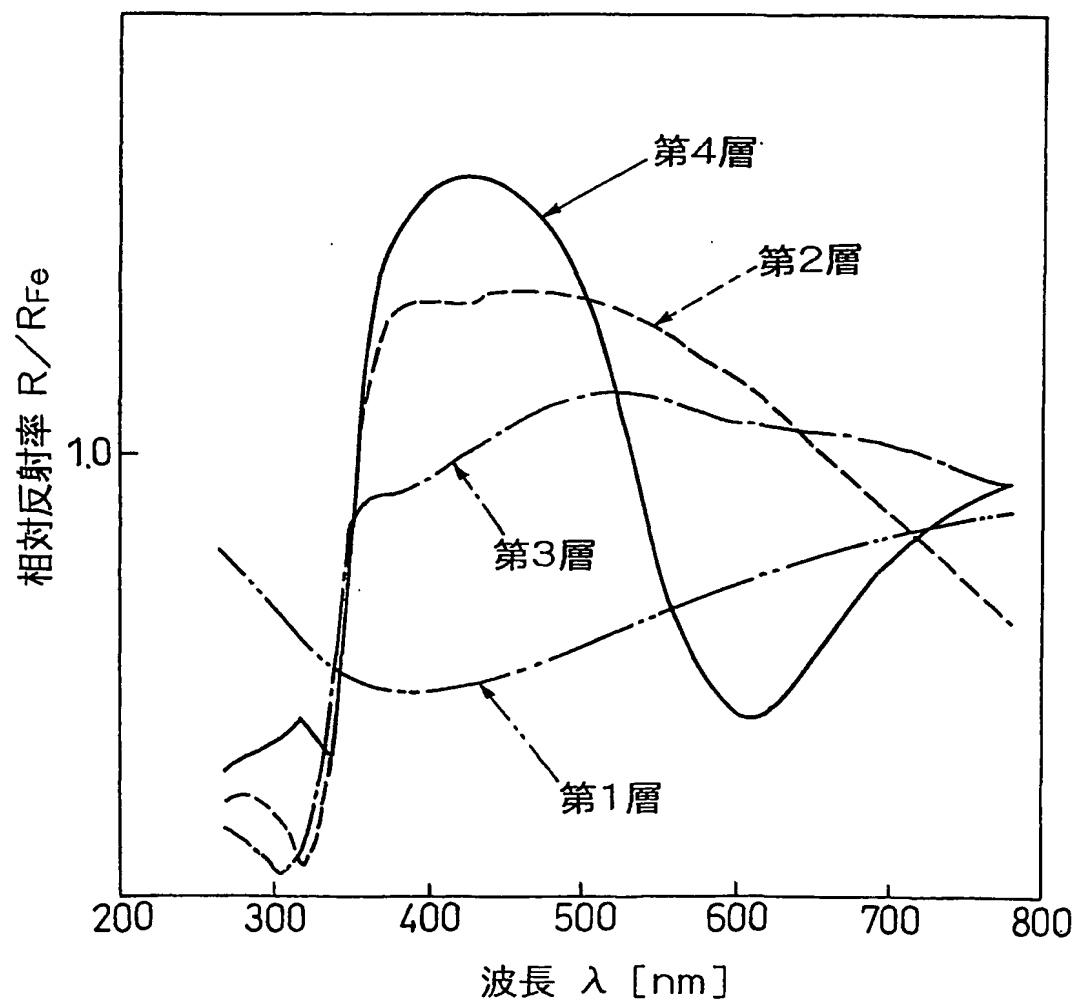


図 2

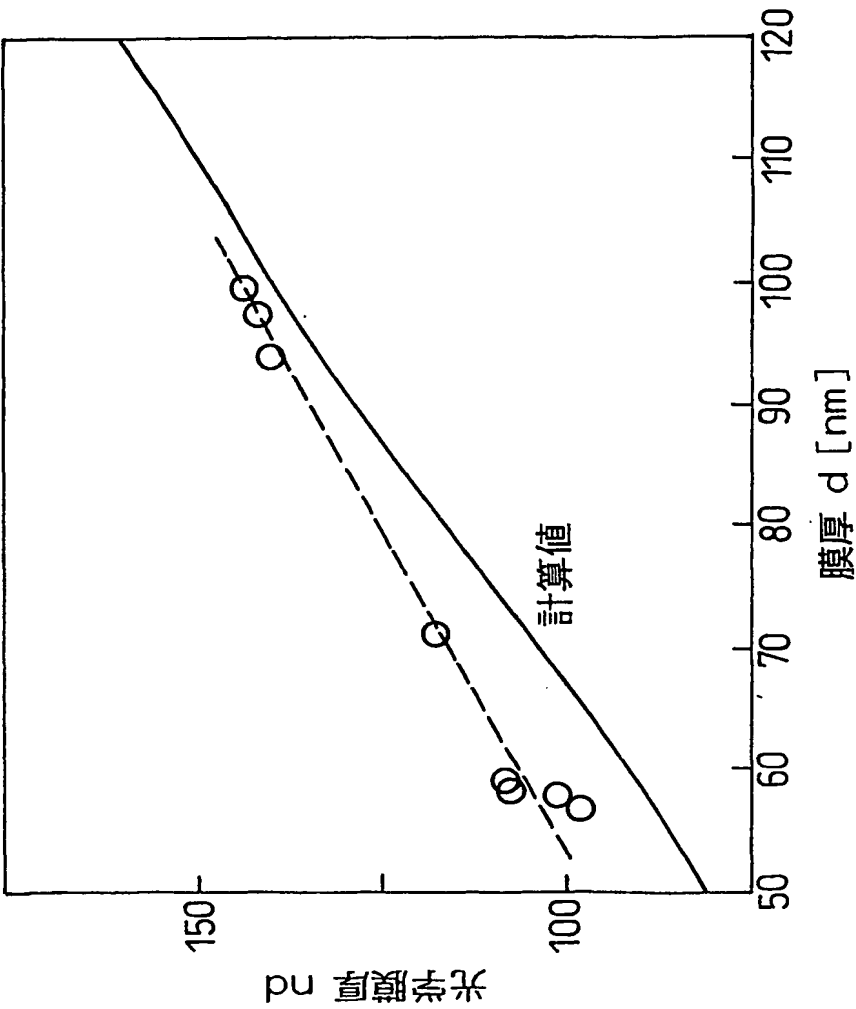


図 3

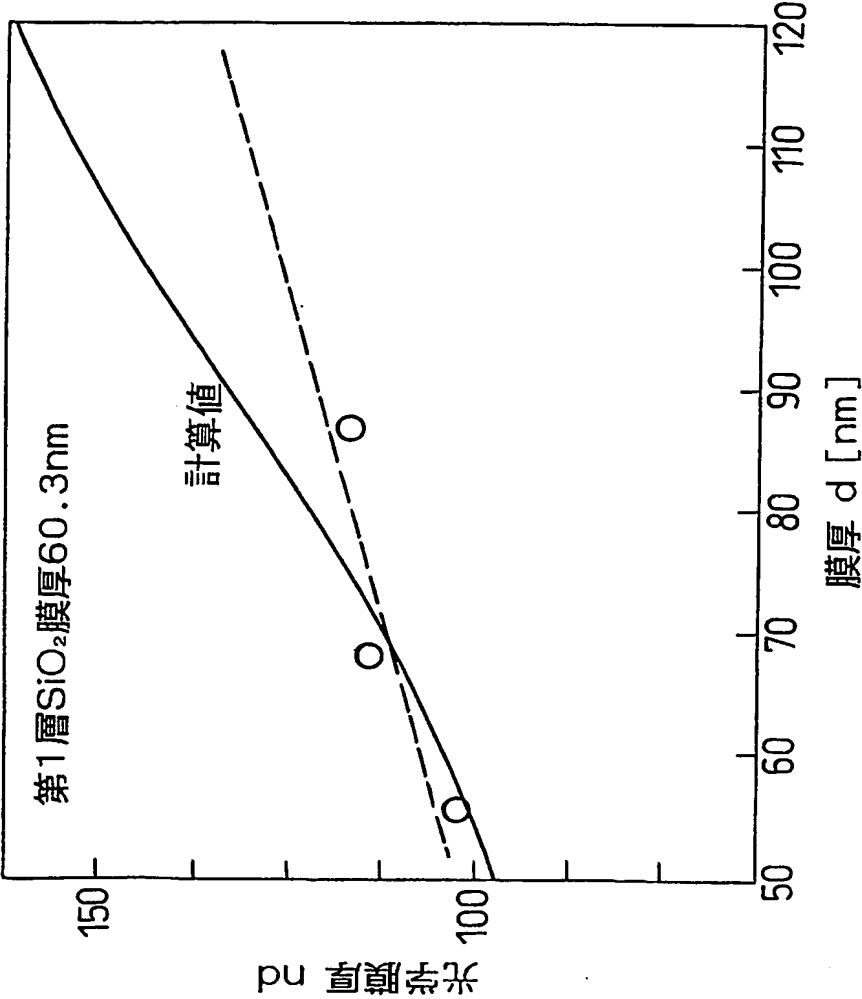


図 4

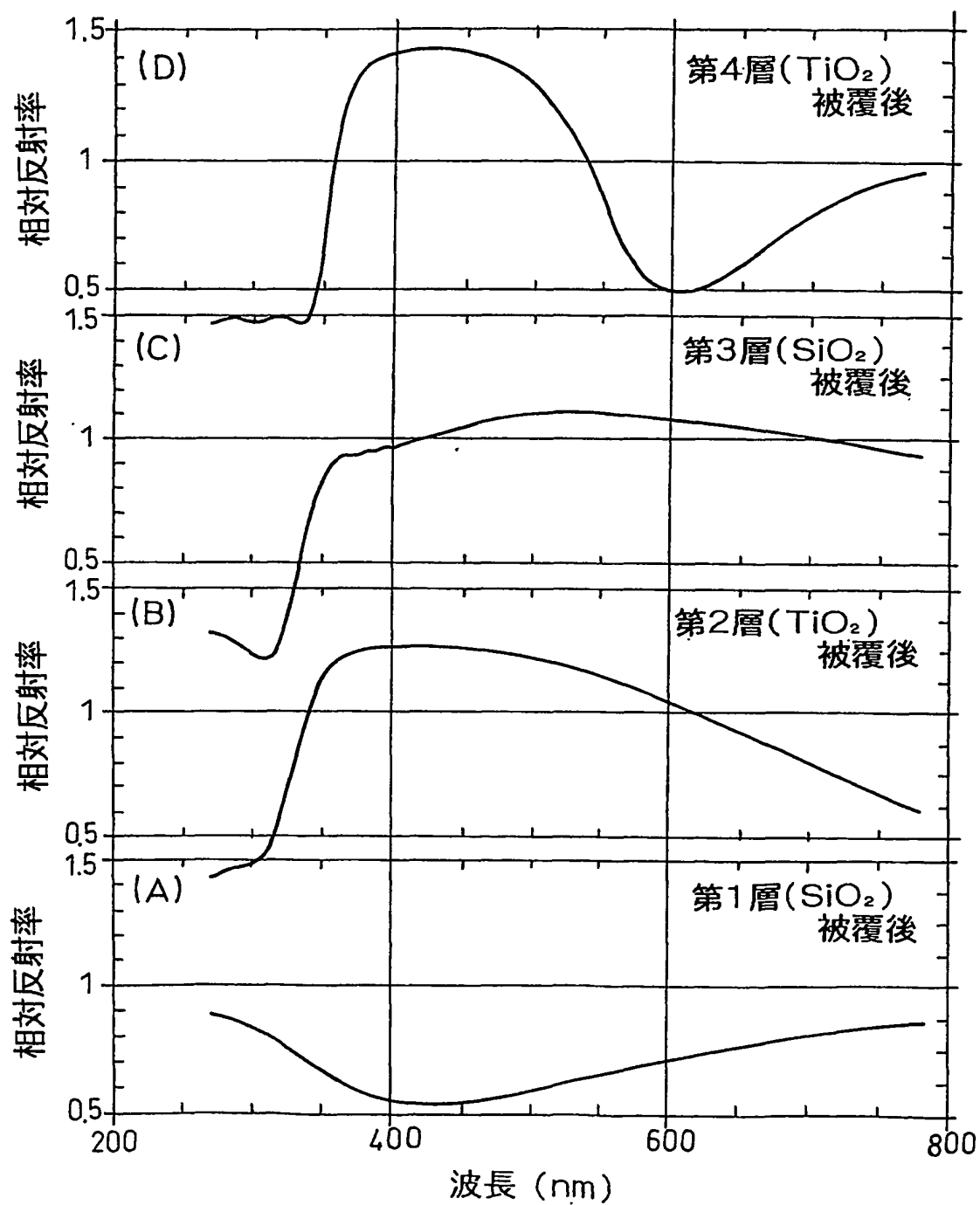


図 5

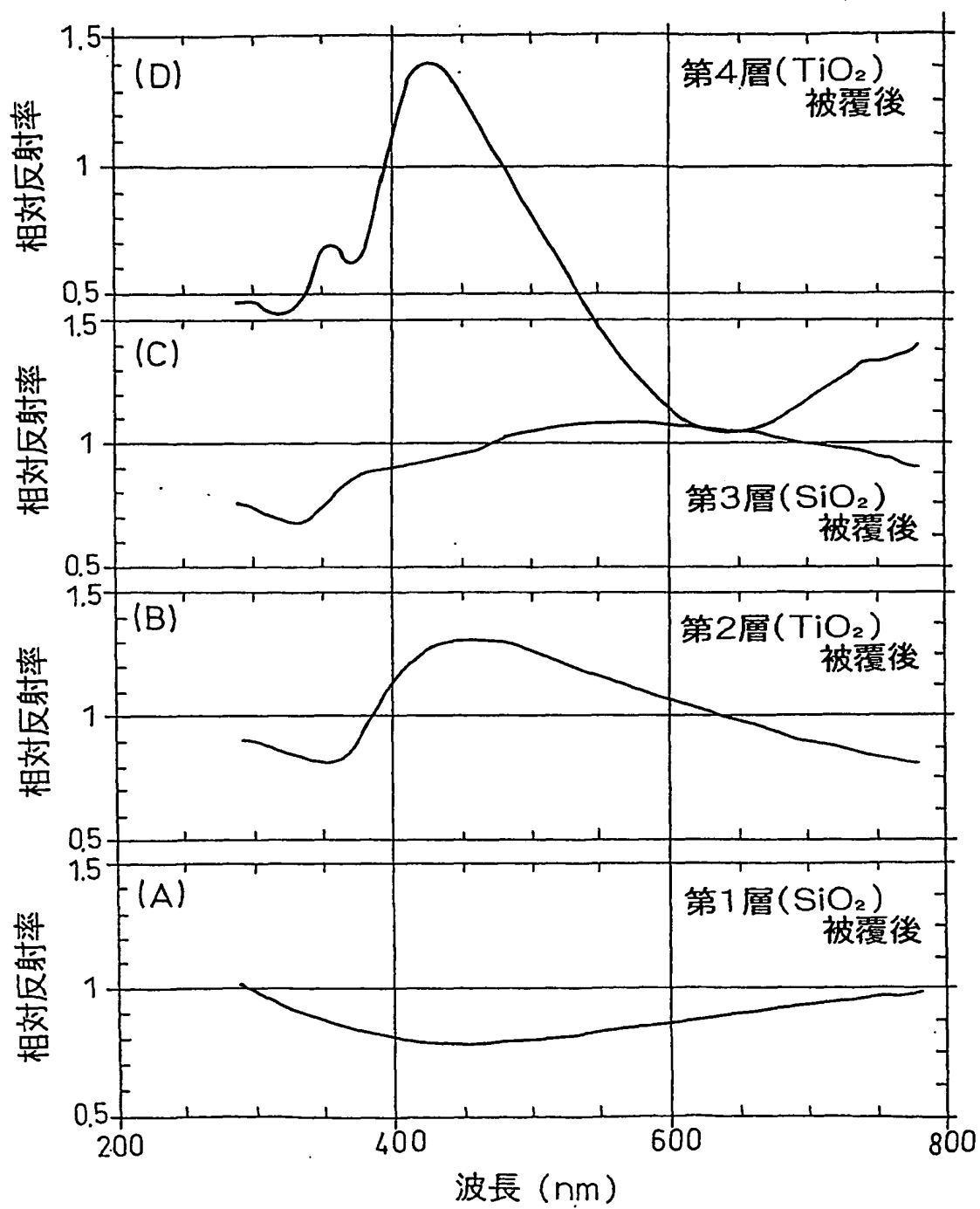


図 6

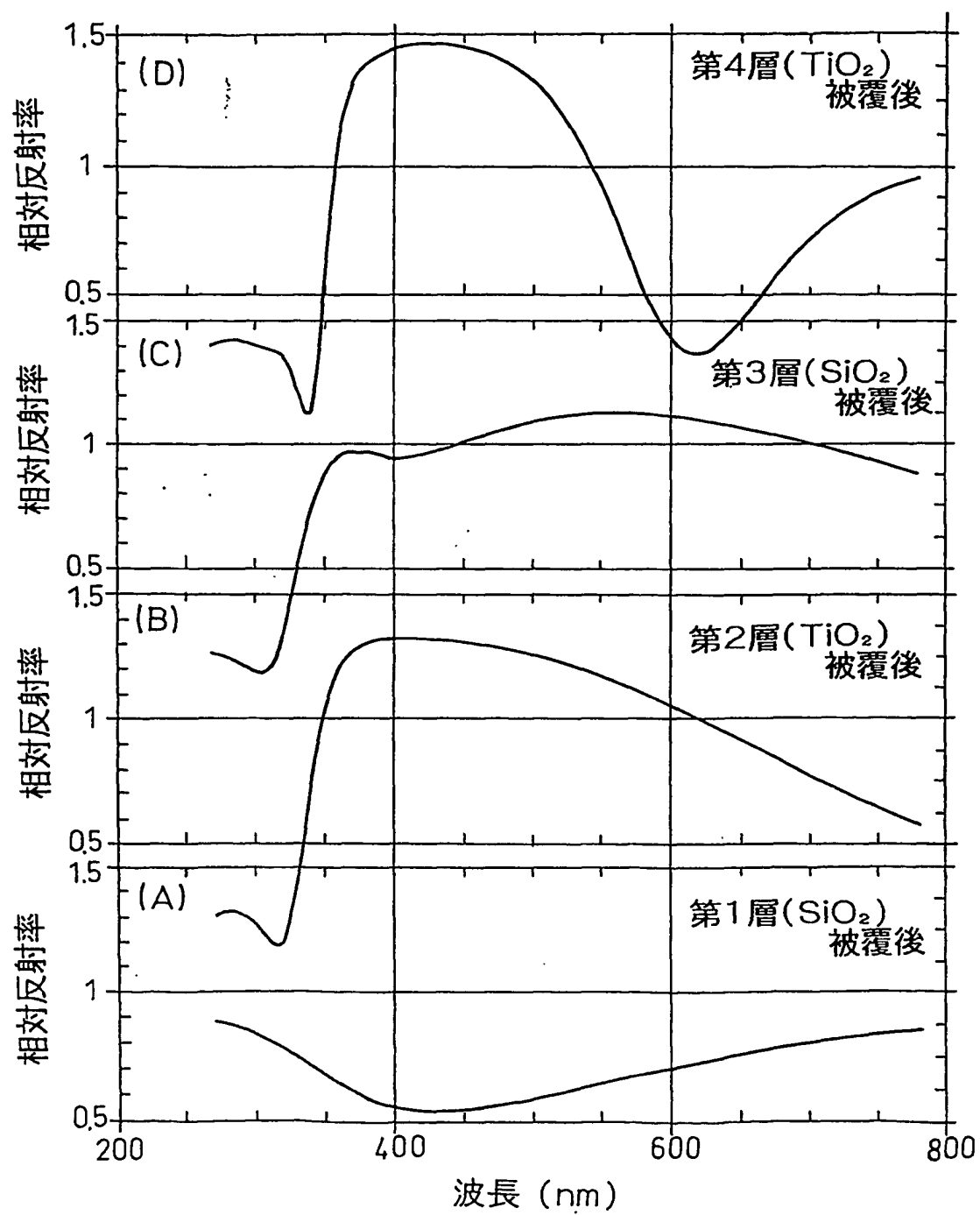
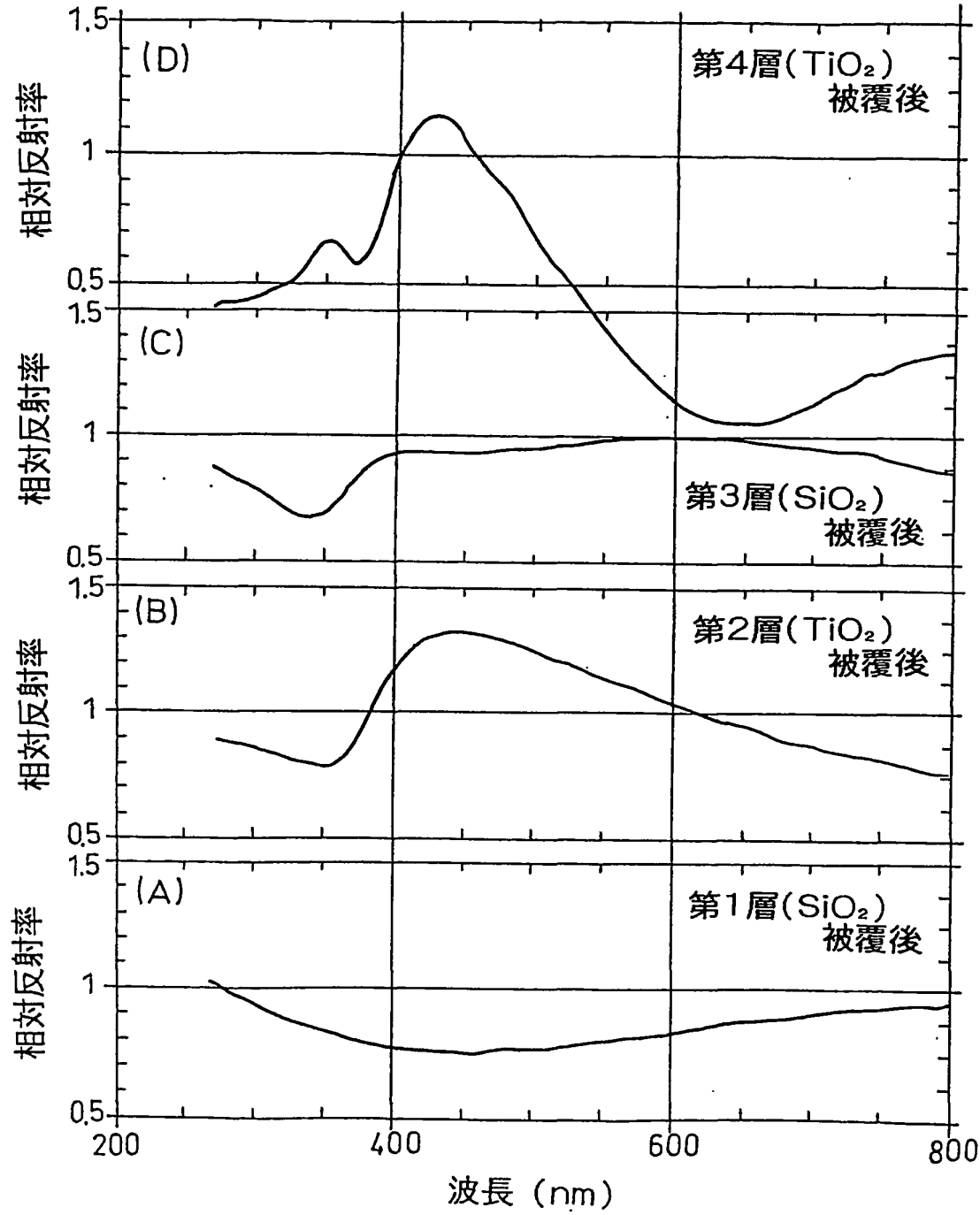


図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

P JP02/02434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09C3/06, C09D201/00, C09D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09C1/00-3/12, C09D201/00, C09D7/12, B22F1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-273352 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Claims; examples & EP 1193297 A1	1-20
A	WO 96/28269 A1 (Nittetsu Mining Co., Ltd.), 19 September, 1996 (19.09.96), Claims; examples & EP 852977 A1 & US 5985466 A & JP 8-527469 A	1-20
A	WO 98/7791 A1 (Nittetsu Mining Co., Ltd.), 26 February, 1998 (26.02.98), Claims; examples & EP 959107 A1 & JP 10-60304 A	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 01 July, 2002 (01.07.02)	Date of mailing of the international search report 16 July, 2002 (16.07.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

P JP02/02434

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 874026 A2 (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 28 October, 1998 (28.10.98), Claims; examples & US 5855660 A & JP 10-298449 A	1-20
A	JP 2001-271006 A (Nittetsu Mining Co., Ltd.), 02 October, 2001 (02.10.01), Claims; examples (Family: none)	1-20
E,A	JP 2002-80749 A (Nittetsu Mining Co., Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims; examples (Family: none)	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

E JP02/02434

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-9 relate to a coated powder having a specific spectrophotometric characteristic and the inventions of claims 10-14 relate to a coated powder having a coating of a specific thickness. Therefore these inventions are not so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C09C3/06, C09D201/00, C09D7/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C09C1/00-3/12, C09D201/00, C09D7/12,
B22F1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-273352 A (触媒化成工業株式会社) 2000.10.03, 特許請求の範囲, 実施例&EP 1193297 A1	1-20
A	WO 96/28269 A1 (日鉄鉱業株式会社) 1996.09.19, 特許請求の範囲, 実施例&EP 852977 A1 & US 5985466 A & JP 8-527469 A	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.07.02

国際調査報告の発送日

16.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子



4V

9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 98/7791 A1 (日鉄鉱業株式会社) 1998. 0 2. 26, 特許請求の範囲, 実施例&EP 959107 A1 & JP 10-60304 A	1-20
A	EP 874026 A2 (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド) 1998. 10. 28, 特許請求の範囲, 実施例&US 5855660 A&JP 10 -298449 A	1-20
A	JP 2001-271006 A (日鉄鉱業株式会社) 200 1. 10. 02, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-20
EA	JP 2002-80749 A (日鉄鉱業株式会社) 2002. 03. 19, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-20

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1～9記載の特定の分光光度特性を有する膜被覆粉体と、請求の範囲10～14記載の特定の膜厚の膜被覆粉体は、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。